

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

144. BAND

VIERTES HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurténacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurténacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschauer 20
Fernsprecher 249251

Band 144	Inhaltsverzeichnis.	Heft 4
	Originalabhandlungen.	Seite
	Thaler, H., und F. H. Mühberger, Die Bestimmung des Aluminiums in Lebensmitteln und biologischem Material.	241
	Ströle, U., Verwendung von Carboxylpapier in der Papierchromatographie. Mit 2 Textabbildungen.	256
	Gagliardi, E., und M. Theis, Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe. II. Mitteilung.	264
	Specker, H., und K. Köhle, Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Tetrahydrofuran in wäßrigen Lösungen. Mit 3 Textabbildungen.	272
	Theis, M., Die komplexometrische Bestimmung des Kupfers in saurer und ammoniakalischer Lösung unter Verwendung von Chromazurol S als Indicator.	275

Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München,
und der Pfälzischen Landwirtschaftlichen Versuchsstation
und Chemischen Untersuchungsanstalt, Speyer.

Die Bestimmung des Aluminiums in Lebensmitteln und biologischem Material.

Von

H. THALER und F. H. MÜHLBERGER*.

(Eingegangen am 29. September 1954.)

Die Rolle des Aluminiums in der belebten Natur und bei den Lebensvorgängen in der tierischen und pflanzlichen Zelle ist bis heute noch recht unklar. Im allgemeinen nimmt man an, daß dieses Metall, wenn auch vielleicht nicht stets vorhanden, so doch mindestens recht häufig zu finden, physiologisch aber bedeutungslos ist. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß es möglicherweise doch wie andere Spurenelemente für den Ablauf gewisser biochemischer Reaktionen von Wichtigkeit ist. Die Ursache unserer mangelnden Kenntnisse hierüber liegt nicht zum wenigsten in den Schwierigkeiten der analytischen Bestimmung dieses Leichtmetalles.

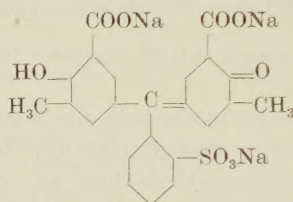
Der Aluminiumgehalt tierischen und pflanzlichen Gewebes ist jedenfalls sehr gering. Für seine Ermittlung kommen daher eigentlich nur colorimetrische Verfahren in Betracht. Hierzu werden im wesentlichen 3 Stoffe benützt: 8-Oxychinolin, Aurintricarbonsäure (Aluminon) oder Eriochromcyanin R. Bei den Versuchen zeigte sich jedoch, daß sie alle Mängel in verschiedener Hinsicht aufweisen. So lieferte Oxin zwar im Anfang recht befriedigende Werte, es ergaben sich aber erhebliche Schwierigkeiten bei der unbedingt notwendigen Abtrennung des Magnesiums, das unter den gleichen Bedingungen und in ähnlicher Weise reagiert wie das Aluminium. Beim Aluminon erhielt man mit verschiedenen Präparaten recht verschiedene Resultate, so daß die Versuche damit aufgegeben wurden. Was das Eriochromcyanin R. anlangt, so hatte es von vornherein den Vorteil, daß, wenigstens nach den Untersuchungen von F. RICHTER⁵, das Phosphat-Ion ohne Einfluß sein sollte. Außerdem war vor einiger Zeit von H. HADORN² ein Verfahren angegeben worden, das auf diese Weise noch äußerst geringe Aluminiummengen in Lebensmitteln zu bestimmen gestattet.

* Fräulein F. LYNEN sind wir für die Durchführung zahlreicher Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Bei der Anwendung dieser Methode auf Wein und Most wurden jedoch insofern Fehlresultate erzielt, als es nicht gelang, die den Proben zugesetzten bekannten Aluminiummengen innerhalb erträglicher Fehlergrenzen wiederzufinden (Tab. 1, S. 245). Da die Arbeitsweise selbst aber recht handlich erschien, wurde der Ursache der Fehler nachgegangen, die sich dann auch beseitigen ließen. Über die Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden.

Die Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R.

Das Eriochromcyanin R, ein Triphenylmethanfarbstoff von folgender Formel:



hat die Fähigkeit, mit Aluminium in neutraler und saurer, jedoch nicht in alkalischer Lösung einen rotvioletten Farblack zu bilden. Das Absorptionsmaximum dieses Lackes liegt bei 5280 Å und ist p_H -unabhängig, während die Eigenfarbe des Farbstoffes je nach der Wasserstoff-Ionenkonzentration zwischen orangerot (sauer) und gelb (neutral) schwankt.

Bei den in Gebrauch befindlichen Methoden der Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R lassen sich nun 3 Möglichkeiten der Entwicklung des Farblackes unterscheiden. Die meisten Autoren führen diese bei p_H 5—6 durch, wobei aber zur quantitativen Überführung sehr geringer Mengen des Metalles in die Eriochromcyaninverbindung 18—20 Std nötig sind. Nach T. MILLNER und F. KÚNOS⁴ kann die zur Messung erforderliche Konstanz der Färbung jedoch schon in ganz bedeutend kürzerer Zeit erreicht werden, wenn man bei p_H 3,8 arbeitet. Auf Grund der je nach der Wasserstoff-Ionenkonzentration verschiedenen Färbung des Eriochromcyanins R kamen die Autoren zu der Ansicht, daß der Farbstoff in 2 Modifikationen, nämlich in einer orangeroten farblackbildenden „ERs-Form“ im sauren und einer gelben, nicht zur Lackbildung befähigten „ERn-Form“ im neutralen Gebiet existiere. F. RICHTER⁵ führte daher die Aluminiumbestimmung bei p_H 3,8 durch, so daß die Messung schon nach 4 Std erfolgen konnte. Phosphat störte dabei selbst in 5fachem Überschuß nicht, noch höhere Konzentrationen verursachten einen „Salzfehler“. Wegen der bei p_H 3,8 sehr starken Eigenfärbung des überschüssigen Eriochromcyanins R wird aber eine besondere Beleuchtungsvorrichtung des Photometers benötigt.

Der Farblack ist nun auch am Neutralpunkt noch durchaus beständig, während die Farbe des Eriochromcyanins R nach gelb um-

schlägt. Außerdem nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion des Farbstoffes mit dem Aluminium mit steigender Wasserstoff-Ionenkonzentration zu. So kam O. WERNER⁷ zu einem weiteren Verfahren, bei dem die Lackbildung bei p_H 2,5 schon in 20—30 min durchgeführt, die Lösung dann auf p_H 6 abgepuffert und sofort gemessen wird.

Eine gewisse Komplikation ergibt sich bei der Verwendung des Eriochromejanins R dadurch, daß frische Farbstofflösungen nicht selten anders reagieren als ältere. Letztere zeigen nämlich — verbunden mit einer Aufhellung der zuerst orangeroten Farbe nach gelborange — eine erhebliche Verminderung der Reaktionsfähigkeit. Diese Tatsache veranlaßte manche Autoren zum Gebrauch gealterter, andere zur Verwendung jeweils frisch anzusetzender Lösungen, obwohl schon E. EEGRIWE¹ zur Verhinderung des Alterns das Ansäuern mit Salzsäure empfahl. Bei der von O. WERNER angegebenen Arbeitsweise vollzieht sich die Lackbildung unabhängig vom Alter der Eriochromejaninlösung.

Die wichtigste Beobachtung bei eigenen, nach dieser Vorschrift — bei p_H 2,5 — durchgeführten Versuchen war nun, daß während der für die Entwicklung des Lackes vorgesehenen Zeit überhaupt *keine* Veränderung der Farbe der Eriochromejaninlösung auftrat. Es erfolgte nur ein sehr rascher Farbumschlag von gelborange nach rotorange, wenn stark gealterte Eriochromejaninlösungen benutzt wurden. Das war aber ausschließlich der Angleichung des Farbstoffes an die veränderte Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung zuzuschreiben. Erst beim Abpuffern auf p_H 6 traten dann *sehr schnell* aufeinanderfolgende Farbabstufungen auf, wobei mit steigender Aluminiumkonzentration der violette Ton des Lackes immer stärker hervortrat. Bemerkenswerterweise ergaben sich bei Versuchen mit $10\ \mu g$ und $100\ \mu g$ Aluminium praktisch dieselben Extinktionswerte wie nach 19stündigem Stehenlassen nach der im Vorhergehenden erwähnten Arbeitsweise bei p_H 5,5 („Langzeit-Entwicklung“).

Obwohl also anfangs bei p_H 2,5 keine Lackbildung eintritt, erfolgt die Reaktion des Aluminiums mit dem Eriochromejanin R dennoch quantitativ. Sie verläuft erst bei der Umstellung auf p_H 6 während der kurzen Zeit des Durchschreitens eines bestimmten p_H -Bereiches. Das bedeutet aber, daß während der „Entwicklungszeit“ von 30 min in der sauren Flüssigkeit überhaupt keine Reaktion zwischen Farbstoff und Aluminium erfolgt, sondern daß sich lediglich die Umwandlung der in gealterten Eriochromejaninlösungen vorhandenen „ERn-Moleküle“ zu „ERs-Molekülen“ vollzieht, jener Form also, welche nach T. MILLNER und F. KÚNOS⁴ allein zur Lackbildung befähigt ist. Demnach müßte dann aber bei Verwendung einer *angesäuerten* Eriochromejaninlösung, in der nach H. HADORN die Alterung infolge der hohen Wasserstoff-

Ionenkonzentration verhindert ist, eine Wartezeit überhaupt überflüssig sein. Diese Annahme konnte ohne weiteres bestätigt werden.

Nimmt man nämlich eine 0,1%ige Eriochromcyaninlösung, die 6 ml 1 n Salzsäure in 1 Liter enthält, so befindet sich darin der Farbstoff überwiegend in der „ERs-Form“. Gibt man eine entsprechende Menge dieser Lösung, die etwa p_H 2,5 besitzt und monatelang unverändert haltbar ist, zu einer auf die gleiche Wasserstoff-Ionenkonzentration angesäuerten Lösung von Aluminium und läßt anschließend unter dauerndem Umschütteln soviel Acetatpuffer zufließen, daß zuletzt p_H 6 erreicht wird, so kann man unmittelbar anschließend im Stufenphotometer oder einem anderen geeigneten Instrument die Farbstärke des Lackes messen. Dieser hat sich also in der kurzen Zeit, in der der Bereich zwischen p_H 2,5 und p_H 6 durchlaufen wird, d. h. in ein paar Sekunden, quantitativ gebildet.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Aluminiumbestimmung ohne Einbuße an Genauigkeit sehr rasch durchzuführen. Bei der praktischen Ausführung dieser „Kurzzeit-Entwicklung“ wird man aber — falls nicht ein Spektrophotometer zur Verfügung steht — trotz der augenblicklich erfolgenden Lackbildung eine Wartezeit von etwa 45 min bei p_H 6, also vor der Messung, einhalten, da sich inzwischen die Färbung des nicht an Aluminium gebundenen Farbstoffes stark aufhellt und damit die Exaktheit der Ablesung zunimmt.

Die Abtrennung des Eisens und Kupfers vom Aluminium.

Von den in Lebensmitteln usw. in der Regel vorhandenen Elementen liefern auch die höheren Wertigkeitsstufen des Kupfers, Eisens, Mangans mit dem Farbstoff rot bis violett gefärbte Verbindungen. Diese Schwermetalle müssen deshalb vom Aluminium abgetrennt werden, wozu sich ein von P. MEUNIER³ vorgeschlagener und von H. HADORN² nachgeprüfter Weg eignet.

Das Phenyl-N-nitrosohydroxylamin, dessen Ammoniumsalz unter dem Namen „Kupferron“ im Handel ist, bildet mit Eisen und Kupfer in kräftig saurer Lösung (p_H 1,0) Verbindungen, die in Wasser unlöslich sind, von Chloroform dagegen leicht aufgenommen werden. Auch das Aluminium reagiert mit Kupferron, jedoch erst bei geringerer Wasserstoff-Ionenkonzentration, etwa zwischen p_H 2 und p_H 5.

P. MEUNIER ging im einzelnen so vor, daß er Eisen und andere Schwermetalle bei p_H 1,0 in Form ihrer Kupferronverbindungen mit Chloroform extrahierte, die Lösung durch Pufferzusatz auf p_H 4—5 brachte und das nach erneutem Kupferronzusatz sich nun abscheidende Aluminiumkupferronat nephelometrisch bestimmte. H. HADORN zog es aber vor, die beim Umpuffern ausfallende Kupferronverbindung des Aluminiums ebenfalls mit Chloroform zu extrahieren.

Bei einer Nachprüfung mit Wein und Traubenmost gelang es uns jedoch in keinem Falle, eine bekannte Aluminiummenge, die verschiedenen Weinen zugesetzt worden war, innerhalb erträglicher Fehlergrenzen wiederzufinden (Tab. 1). Schuld war, wie sich dann herausstellte, die zur Abtrennung der Schwermetalle vorgeschriebene Wasserstoff-Ionenkonzentration sowie der Gehalt des Weines an Phosphaten.

Tabelle 1. *Ergebnis der Aluminiumbestimmung in Wein und Traubenmost nach H. HADORN beim Zusatz bekannter Mengen Aluminium.*

Untersuchungsmaterial (25 ml)	Aluminium		Eisen mg/l
	zugesetzt μg	gefunden μg	
Rotwein	40,0	31,5	8
Weißwein	40,0	34,3	6
Weißwein	40,0	38,5	2
Traubenmost	40,0	28,4	10
Traubenmost	40,0	32,3	8

Zur Erkennung des erstgenannten Fehlers — der zur Abtrennung der Schwermetalle ungeeigneten Wasserstoff-Ionenkonzentration von $\text{pH } 1,0$ — führte die Beobachtung einer gewissen Abhängigkeit des Aluminiumverlustes von der Menge des zu entfernenden Eisens (Tab. 1). Dieses reißt anscheinend bei der Fällung mit Kupferron bei $\text{pH } 1,0$ etwas Aluminium mit, trotzdem dieses unter den herrschenden Bedingungen nicht sichtbar abgeschieden wird und sich eigentlich gar nicht abscheiden dürfte. Der Gedanke, daß der durch Mitfällung des Aluminiums entstehende Fehler durch Erhöhung der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf $\text{pH } 0,4$ beseitigt werden könnte, bestätigte sich. Zudem wurde auch die Zeitspanne zwischen der Zugabe der Kupferronlösung und der Extraktion des Eisen- und Kupferronniederschlags auf 3—4 min beschränkt. Selbst Mengen von wenigen μg Aluminium wurden nun einwandfrei wiedergefunden; die unvermeidlichen Abweichungen lagen innerhalb der normalen Fehlergrenzen.

Tabelle 2. *Der Einfluß der Einwirkungsdauer des Kupferrons auf die Adsorption des Aluminiums an die Schwermetallkupferronate (2,5 mg Fe, 1,8 mg Cu, 0,75 mg Mn).*

Zugesetztes Aluminium Al μg	Aluminium, gefunden nach einer Einwirkungszeit des Kupferrons von						
	15 min $\mu\text{g Al}$	10 min $\mu\text{g Al}$	7 min $\mu\text{g Al}$	3—4 min $\mu\text{g Al}$			
10,0	8,8	9,0	9,4	10,4	10,6	10,1	9,7
50,0	41,4	43,1	47,2	51,5	48,1	49,9	48,9
100,0	70,6	75,1	93,8	100,5	101,3	104,0	97,8

Eisen ließ sich auf diese Weise selbst in Mengen von 2,5 mg quantitativ vom Aluminium trennen. Die Lösung des Kupferron-Eisenkomplexes in Chloroform weist charakteristische Färbungen auf, die man zu einer

angenäherten Eisenbestimmung verwerten kann. Oberhalb $25 \mu\text{g Fe}^{3+}$ treten Farbabstufungen von grünlichblau über lindgrün, cognacfarben nach braun auf. Sie sind so deutlich, daß es nach kurzer Übung gelingt, den Gehalt auf 1 mg/kg oder 1 Fe genau zu schätzen.

Kupfer fällt mit Kupferron bei $\text{pH } 0,4$ als dicker, grobflockiger, fast weißer Niederschlag, der vom Chloroform mit hellblauer Farbe aufgenommen wird. Die Fällung ist aber nicht vollständig, denn beim darauffolgenden Abpuffern auf $\text{pH } 4,8$ zeigt sich erneut eine starke Trübung der wäßrigen Lösung. Auch der Zusatz einer größeren Menge Kupferron bleibt ohne Wirkung, dagegen war die bei $\text{pH } 0,4$ nicht ausfällbare Menge des Kupfers in Gegenwart von Eisen wesentlich geringer. Durch das Eisenkupferronat wird also die Kupferfällung wohl durch Adsorption bedeutend verbessert.

Da das Kupfer mit Eriochromcyanin R unter Bildung eines gefärbten Lackes reagiert und dadurch die Bestimmung des Aluminiums stört, muß der beim Aluminium verbleibende Rest durch Zugabe von Thio- glykolsäure oder von Natriumthiosulfat in die einwertige Form übergeführt und damit ausgeschaltet werden.

Mangan bildet im Gegensatz zum Eisen und Kupfer im Bereich zwischen $\text{pH } 0,4$ — $1,0$ keine Kupferronverbindung. Auch bei der Fällung des Aluminiums bei $\text{pH } 4,8$ entsteht kein Mangankupferronat. Trotzdem gelangen geringe Mengen des genannten Metalles in den bei $\text{pH } 4,8$ erhaltenen Chloroformextrakt.

Nach der Extraktion der Schwermetallkupferronate mit Chloroform bei $\text{pH } 0,4$ tritt etwa 15 min nach der Zugabe weiterer 0,5 ml Kupferronlösung (vgl. Arbeitsvorschrift) allmählich eine Opaleszenz, manchmal sogar eine Trübung ein, verbunden mit einer Bräunung der Reaktionsflüssigkeit. Das gleiche ist auch bei den schwermetallfreien Blindversuchen der Fall. Trübung und Verfärbung gehen bei der Extraktion in das Chloroform über. Vermutlich handelt es sich um die Bildung von Zersetzungsprodukten des Kupferrons. Dieser Vorgang ist anscheinend von Bedeutung für das Verhalten des Mangans. Trotzdem es sich weder bei $\text{pH } 1,0$ noch bei $\text{pH } 4,8$ mit Kupferron fällen läßt, weist die bei der Weiterverarbeitung der Extrakte erhaltene Natriumcarbonatschmelze eine grünliche Färbung auf. Beim Ansäuern erscheint, wenn auch nur vorübergehend, die durch Disproportionierung des Manganates entstandene violette Permanganatfarbe, dann scheiden sich Flöckchen von Braunstein ab, welche sich bei sehr hohen Mangangehalten erst nach Zugabe von 1—2 Tropfen 1% iger Wasserstoffperoxydlösung auflösen.

Die grüne Färbung der Sodaschmelze war nun bei gleichem Mangan- gehalt stark abhängig von der Menge der Kupferronlösung und der damit verbundenen stärkeren oder schwächeren Braunfärbung, wurde jedoch nicht von der Menge der begleitenden Metalle, wie Eisen,

Aluminium und Kupfer beeinflusst. Sie nahm aber unter sonst gleichbleibenden Bedingungen mit dem Mangan Gehalt zu.

Das Ergebnis der Versuche läßt sich also dahingehend zusammenfassen, daß bei dem von P. MEUNIER zur Fällung störender Begleitmetalle mit Kupferron vorgeschriebenen p_H -Wert 1,0 Aluminium von der Eisenfällung mitgerissen wird. Die Abtrennung muß daher bei p_H 0,4 durchgeführt werden. Dabei wird Eisen vollständig, Kupfer nur zum Teil entfernt, während Mangan beim Aluminium verbleibt. Trotzdem Mangan unter den Bedingungen der Aluminiumfällung (d. h. bei p_H 4,8) nicht mit Kupferron reagiert, gelangt dennoch etwas von ihm zum Aluminium, was anscheinend durch Zersetzungsprodukte des Fällungsmittels bewirkt wird. Da jedoch Mn^{2+} -Ionen mit Eriochrome cyanin R nicht unter Bildung eines Farblackes reagieren, tritt hierdurch keine Störung der Aluminiumbestimmung ein. Die geringen Reste von Kupfer können ohne Schwierigkeiten mit Thioglykolsäure reduziert und unschädlich gemacht werden.

Die Abtrennung des Aluminiums vom Phosphat.

Bei der nun folgenden Fällung des Aluminiums mit Kupferron wurde die Phosphorsäure als zweite Störungsursache erkannt. Mengen zwischen 15–100 mg PO_4^{3-} verursachen eine starke Verzögerung der Bildung des Aluminiumkupferronats und haben damit bei der Bestimmung beträchtliche Fehler zur Folge. Diese nehmen mit steigendem Aluminium- und Phosphatgehalt in der Probe zu (Tab. 3).

Tabelle 3. *Der Einfluß des PO_4 -Ions auf die Bildung des Aluminiumkupferronats.*

Zugesetztes Aluminium μg Al	PO_4^{3-} mg	Aluminium, gefunden nach Zusatz von Kupferron	
		nach dem Abpuffern auf p_H 4,8; μg Al	vor dem Abpuffern auf p_H 4,8; μg Al
10,0	15	10,0	9,8
	32	9,9	10,1
	50	9,2	10,3
	100	9,0	9,7
100,0	15	100,4	100,0
	32	86,7	100,2
	50	86,6	101,0
	100	84,4	99,9

Die Erhöhung der zur Fällung verwendeten Kupferronmenge ist gänzlich erfolglos. Eine gewisse Verringerung des Fehlers läßt sich aber durch wesentlich längeres als das übliche halbstündige Stehenlassen der Lösung nach Zugabe des Fällungsmittels erreichen. Der Versuch, die Störung auf diese Weise zu beseitigen, schien nicht aussichtslos, wichtiger aber

war, aus dieser Beobachtung schließen zu können, daß das Aluminiumkupferronat unter den Versuchsbedingungen ein geringeres Löslichkeitsprodukt haben muß als das Aluminiumphosphat, dessen Bildung ohne Zweifel den Fehler verursacht. Das letzte wandelt sich im Laufe einiger Stunden in die Kupferronverbindung um. Die Beseitigung dieses Hindernisses durch ein längeres Stehenlassen vor der Extraktion des Kupferronates erschien aber nicht gerade als die erfreulichste Lösung des Problems.

Wie sich bald zeigte, kommt man viel einfacher zum Ziel durch Zugabe frischer 5% iger Kupferronlösung gleich nach der Extraktion der Schwermetalle bei p_H 0,4. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit im Scheidetrichter infolge einer bei diesem p_H -Wert teilweise eintretenden Ausscheidung von Phenyl-N-nitrosohydroxylamin. Gibt man jetzt unter beständigem Schwenken soviel 20% ige Ammoniumacetatlösung zu, daß der p_H -Wert auf 4,8 gebracht und damit der Fällungsbereich des Aluminiumkupferronats erreicht wird, so verschwindet die durch das Phenyl-N-nitrosohydroxylamin verursachte Trübung und macht der bald beginnenden Fällung des Aluminiumkupferronats Platz.

Trotz Gegenwart der gleichen PO_4^{3-} -Mengen wie in den vorhergehenden Versuchen, war eine Verzögerung der Abscheidung des Aluminiumkupferronats nun nicht mehr zu beobachten. Die Messung bestätigte dann auch, daß Mengen von 10—100 μg Aluminium selbst in Gegenwart von 100 mg PO_4^{3-} innerhalb der normalen Fehlergrenzen wiedergefunden wurden (Tab. 3, S. 247).

Es war nun noch zu prüfen, wie weit sich gegebenenfalls die übrigen Bestandteile der Asche eines normalen Lebensmittels auf die Aluminiumbestimmung auswirken. Hierzu wurde eine „künstliche Weinasche“ von folgender Zusammensetzung bereitet:

600 mg K_2O	130 mg PO_4^{3-}
60 mg CaO	80 mg SO_4^{2-}
40 mg MgO	18 mg Cl^-
14 mg Na_2O	

1,31 g dieser Mischung entsprachen in ihrem Ionengehalt etwa 1,0 g natürlicher Weinasche. Es wurden nun für jeden einzelnen Versuch 2,5 mg Eisen, 1,8 mg Kupfer, 0,75 mg Mangan und zusätzlich 50 mg Phosphat-Ion zugegeben. Die Ergebnisse entsprachen den Erwartungen,

Tabelle 4. Die Bestimmung des Aluminiums neben 2,5 mg Eisen, 1,8 mg Kupfer, 0,75 mg Mangan und 180 mg Phosphat-Ion.

Zugesetztes Aluminium μg Al	Aluminium gefunden		
	μg Al	μg Al	μg Al
10,0	10,4	10,2	10,2
50,0	51,5	48,1	49,9
100,0	97,8	100,2	100,5

und die Abweichungen zwischen Parallelbestimmungen schienen durchaus erträglich, wie aus der Tab. 4 zu entnehmen ist.

Bei Versuchen mit den oben beschriebenen Zusätzen wurde weiterhin festgestellt, daß *Fluorid*, von dem eine Störung ähnlicher Art wie von Phosphat zu erwarten gewesen wäre, sich auch in Mengen von 1 mg F⁻ in der Probe nicht bemerkbar machte. Ebenso wenig ergab *Kieselsäure* in Mengen von 1,5—19 mg SiO₂ in der Probe eine Störung. Die aus säurelöslichem oder auch aus durch die Sodaschmelze aufgeschlossenem Silicat entstandene Kieselsäure braucht daher im allgemeinen nicht entfernt zu werden (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5. Der Einfluß von Kieselsäure und Fluorid auf die Aluminiumbestimmung.

Zugesetztes Aluminium μg Al	Aluminium, gefunden neben		
	0,5 mg F ⁻ μg Al	5,3 mg SiO ₂ μg Al	19 mg SiO ₂ μg Al
10,0	10,6	10,4	9,4
50,0	49,5	49,9	48,7
100,0	98,3	100,6	97,7

Nur bei der Ermittlung des Aluminiumgehaltes sehr silicatreicher Materialien, z. B. von Trestern, kann die Abtrennung der Kieselsäure notwendig werden, die ohne Schwierigkeiten mit Fluorwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure in der üblichen Weise durchgeführt wird.

Eine wesentliche Verringerung der Arbeitszeit würde noch eintreten, wenn es gelänge, das Verglühen des Aluminiumkupferronats und den anschließenden Aufschluß der Oxyde durch Schmelzen mit Natriumcarbonat durch eine saure wäßrige Rückextraktion des Aluminiums aus dem Chloroformauszug zu ersetzen. Die unter verschiedenen Abwandlungen angesetzten Versuche führten jedoch alle zu dem Ergebnis, daß das nicht möglich ist. Die angewendeten Aluminiummengen fanden sich vielmehr stets quantitativ im Chloroform wieder. Das gleiche war auch schon von H. HADORN² festgestellt worden.

Die Bestimmung des Aluminiums in Lebensmitteln usw.

Der nächste Schritt zur Belegung der Brauchbarkeit des Verfahrens hatte darin zu bestehen, ein Lebensmittel mit bekannten Aluminiummengen zu versetzen und diese zu ermitteln. Da das Verfahren in erster Linie zur Ermittlung des Aluminiumgehaltes von Most und Wein dienen sollte, so wurden diese als Versuchssubstanz gewählt.

Die erste Voraussetzung hierfür war die Zerstörung der organischen Substanz, da Versuche, das Aluminium als Kupferronverbindung aus dem Most bzw. Wein unmittelbar mit Chloroform zu extrahieren, auf derartige Schwierigkeiten stießen, daß dieser Gedanke fallen gelassen werden mußte.

Es schien deshalb am einfachsten, das Aluminium aus der Asche zu bestimmen. Veranlaßt durch die Mitteilung von J. W. TULLO, W. J. STRINGER und G. A. F. HARRISON⁶, wonach beim Veraschen von Bier bei 550°C und Aufnehmen des Rückstandes mit verd. Salzsäure Verluste an Aluminium bis zu 20% auftreten sollen, war jedoch noch zu prüfen, ob diese Beobachtung allgemeine Gültigkeit besitzt. Zahlreiche, unter verschiedenen Bedingungen und mit wechselnden Mengen an Aluminium durchgeführte Versuche ließen aber niemals eine größere Abweichung erkennen.

Die bei 550—570°C gewonnene Asche war damit unmittelbar zur Aluminiumbestimmung benutzbar. Lediglich bei sauren Aschen oder sehr schwer verbrennbaren Substanzen und dem dann zur völligen Verbrennung notwendigen Ausziehen der Kohle mit Wasser und der Anwendung höherer Temperaturen erscheint ein Aufschluß des Verbrennungsrückstandes vor der Bestimmung zweckmäßig. Ein kurzes Schmelzen des Glührückstandes mit Natriumcarbonat genügt, um das Aluminiumoxyd in eine Form überzuführen, in der es mit Sicherheit in verdünnter Salzsäure löslich ist.

Nun wurden Moste und Weine verschiedener Art, deren Aluminiumgehalt bekannt war, mit 10,0 µg, 50,0 µg und 100,0 µg Aluminium auf 25 ml versetzt. Die Bestimmung erfolgte nach der weiter unten beschriebenen Arbeitsvorschrift. Die Ergebnisse sind in der Tab. 6 zusammengestellt. Die Differenzen zwischen der berechneten und der wiedergefundenen Aluminiummenge sind wohl als durchaus tragbar zu bezeichnen.

Tabelle 6. Die Bestimmung geringer, zu Mosten und Weinen zugegebener Aluminiummengen.

Untersuchungs- substanz	Natürlicher Aluminiumgehalt µg Al/25 ml	Aluminium	
		zugesetzt µg Al	gefunden µg Al
Rotmost	10,3	10,0	10,1
		50,0	49,3
		100,0	101,6
Weißmost	11,2	10,0	9,6
		50,0	48,4
		100,0	98,8
Rotwein	20,0	10,0	9,6
		50,0	49,7
		100,0	102,1
Weißwein	16,0	10,0	9,9
		50,0	50,3
		100,0	99,7
Dessertwein	23,9	10,0	10,4
		50,0	51,1
		100,0	100,3

Unter Berücksichtigung der im vorhergehenden beschriebenen Versuchsergebnisse war es nun möglich, eine Arbeitsmethode aufzustellen, die dem Arbeitsgang von H. HADORN im allgemeinen folgend die in verschiedensten Lebensmitteln vorhandenen Spuren von Aluminium neben unverhältnismäßig großen Mengen von Begleitstoffen zu bestimmen erlaubt.

Es können auf diese Weise 10—100 μg Aluminium mit einem Fehler von 2—5%, je nach Aluminiummenge, ermittelt werden. Der Fehler erhöht sich auf 4—6%, wenn die Asche durch Sodaschmelze aufgeschlossen werden muß. Eisen, Kupfer, Mangan, Phosphorsäure, Kieselsäure und Fluor machen sich auch in Mengen, die einem Gehalt von

10,0 mg% Fe^{3+}	200,0 mg% PO_4^{3-}
7,2 mg% Cu^{2+}	21,2 mg% SiO_2
3,0 mg% Mn^{2+}	2,0 mg% F^-

entsprechen, nicht störend bemerkbar. Die Tab. 7 zeigt die Ergebnisse, die bei einigen Lebensmitteln mit diesem Verfahren erhalten wurden.

Tabelle 7. Der Aluminiumgehalt einiger Lebensmittel.

Untersuchungssubstanz	Aluminium in der		Untersuchungssubstanz	Aluminium in der	
	Unter- suchungs- substanz $\mu\text{g } \%$	Trocken- masse $\mu\text{g } \%$		Unter- suchungs- substanz $\mu\text{g } \%$	Trocken- masse $\mu\text{g } \%$
Weizenmehl Type 550	—	881	Kakaopulver, stark entölt	3736	—
„ „ „ 750	—	1081	Kakaokerne I, entfettet	6029	—
„ „ „ 850	—	998	„ „ II, „ „	1478	—
„ „ „ 1700	—	1298	„ „ III, „ „	1078	—
Roggenmehl „ 1050	—	1904	Ital. Tomatenmark I	3823	5585
„ „ „ 1370	—	1945	„ „ „ II	1495	2248
Malzschrot hell	—	3087	„ „ „ III	4594	6214
Weißbrot	1032	1432	Walnußkerne	461	—
Vollkornbrot	6152	9500	Dattel (Fruchtfleisch)	416	—
Pumpernickel	786	1218	Dattelnkern	162	—
Knäckebröt	2116	2262			

Arbeitsvorschrift.

1. Reagenzien. Salpetersäure (1 : 1): 500 ml Salpetersäure (D 1,40) p. a. + 500 ml Wasser; Natriumcarbonat (p. a.), wasserfrei; 2 n Salzsäure; 1 n Salzsäure; konz. Schwefelsäure (p. a.); 40%ige Fluorwasserstoffsäure (p. a.).

5%ige Kupferlösung (höchstens 3 Tage alt, am besten jeweils frisch zu bereiten); Chloroform, DAB 6; 20%ige Ammoniumacetatlösung (p. a.); 1,5%ige Wasserstoffperoxydlösung.

1%ige Natronlauge (durch Auflösen von Natriumhydroxyd e natro hergestellt und in einer paraffinierten Flasche aufbewahrt, höchstens 3 Tage alt); 1%ige Phenolphthaleinlösung; 80%ige Thioglykolsäure „Merck“, reinst.

Acetatpuffer ($\text{pH } 5,4$): 116,25 g krist. Natriumacetat (p. a.) und 8,5 ml Eisessig (p. a.) werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

Acetatpuffer pH 6,0: 54,8 g Ammoniumacetat (p. a.), 21,8 g Natriumacetat (p. a.) und 1,2 ml Eisessig (p. a.) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst.

Eriochromeyaninlösung: 1 g Eriochromeyanin „Merck“ wird in einem 1 l-Meßkolben in etwas Wasser gelöst, mit 4 ml 1 n Salzsäure versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist haltbar.

10,69%ige Natriumchloridlösung (p. a.); Kaliumaluminiumsulfat (p. a.).

2. *Das Veraschen und Aufschließen der Probe.* Die Einwaage soll derart gewählt werden, daß 10—100 μg Aluminium zur Messung gelangen. Das Untersuchungsmaterial wird in einer Platinschale in der üblichen Weise im Muffelofen bei 550 bis 570° C verascht und gegebenenfalls nach Durchfeuchten mit absolut aluminiumfreiem Wasser weißgebrannt. Hierbei ist es nützlich, zur Vermeidung des Übergreifens der stark hochziehenden Asche über den Schalenrand, diesen von außen ganz hauchdünn mit einem Film reiner Vaseline zu überziehen. Bei schwer verbrennbaren Substanzen wird die entstandene Kohle nach dem bekannten Verfahren mit Wasser extrahiert und vollständig in einen Platintiegel übergeführt, wobei unter Umständen sehr fest haftende geringe Reste von Kohle aus der Schale nach kurzem Glühen mit einigen Tropfen Salpetersäure 1:1 und wenig Wasser gelöst werden. Nach der Trocknung wird die Kohle für sich allein weiß gebrannt. Zu dem Verbrennungsrückstand gibt man 0,4 g wasserfreies Natriumcarbonat und erhitzt vorsichtig über einem Brenner zum Schmelzen. Zum Halten des Tiegels benutzt man zweckmäßig eine Tiegelzange mit Platinschuhen. Nach anfänglich leichtem Schäumen wird die Schmelze bald klar. Durch Drehen und Wenden sorgt man dafür, daß sie etwa 0,5 cm vom Boden nach oben auch die Wände benetzt. Nach dem Erkalten ist die Schmelze oft zart blaugrün gefärbt. Sie wird in 4 ml 2 n Salzsäure gelöst, wobei man den Tiegel mit einem Chrglas bedeckt und die Säure mit einer möglichst spitz zulaufenden und schnell fließenden Pipette durch einen schmalen Spalt zuführt, um Verluste durch das nun folgende starke Schäumen zu vermeiden. Nach dem Nachlassen der Kohlensäureentwicklung überführt man gegebenenfalls nach Erwärmen die klare Lösung vorsichtig (CO_2 -Entwicklung) in die Platinschale, in welcher das bei der Extraktion der Kohle erhaltene Filtrat inzwischen zur Trockne gebracht wurde. Anschließend wird erneut zur Trockne eingedampft.

Falls ungewöhnlich große Silicatmengen vorhanden sind, wie das z. B. bei Treestern vorkommen kann, läßt sich die störende Kieselsäure mit konz. Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure entfernen. Hierzu wird der mit Wasser ausgelaugte Kohlerückstand wie beschrieben mit dem Filter im Tiegel verbrannt. Die Asche wird mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure (100 ml konz. Schwefelsäure + 400 ml Wasser) und mit 1 ml absolut reiner 40%iger Fluorwasserstoffsäure versetzt. Durch vorsichtiges Schwenken wird gut durchgemischt, auf dem Wasserbad langsam abgedampft und die Fluorwasserstoffbehandlung mit derselben Menge wiederholt. Nach starkem Eindampfen im Wasserbad werden Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure über dem Pilzbrenner abgeraucht. Je nach der Menge des Rückstandes kann man unter Umständen noch 0,25 ml konz. Schwefelsäure zufügen, um nach deren Abrauchen die Gewähr zu haben, daß die Fluoride gänzlich zerstört sind. Nach vollständigem Entfernen der Schwefelsäure wird mit 0,4 g Natriumcarbonat geschmolzen und wie oben weiterbehandelt.

3. *Vorbereitung zur Extraktion.* Die nach 2. erhaltene Asche bzw. die zur Trockne gebrachten Aufschlüsse in der Platinschale, in welchen das Aluminium in säurelöslicher Form vorliegt, werden in der Kälte mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 5 min kommt die Platinschale bis zur völligen Vertreibung der Salzsäure auf das Wasserbad (etwa 10—15 min). Sodann pipettiert man 10 ml 1 n Salzsäure zu, wobei der Rückstand in Lösung geht und dampft langsam auf etwa 5 ml, jedoch

nicht weniger, ein. Mit Hilfe eines Gummiwischers, welcher kein Aluminium abgeben darf — am besten geeignet sind solche aus füllmassefreien, gelblichem Rohgummi — wird die Lösung quantitativ in einen 150 ml Scheidetrichter gebracht. Das gesamte Volumen soll 20 ml betragen (Marke am Scheidetrichter). Die etwa vorhandene Kieselsäure scheidet sich dabei — sofern sie bei Zugewesen abnorm großer Mengen nicht mit Fluorwasserstoffsäure entfernt wurde — in Form weißer Flocken ab. Eine Störung tritt hierdurch nicht ein.

4. *Die Abtrennung der Schwermetalle und die Isolierung des Aluminiums.* Die 20 ml der salzsauren Aschelösung im Schütteltrichter werden durch Zugabe von 2 Tropfen 25–27%iger Salzsäure auf etwa pH 0,4 gebracht. Es wird durchgemischt und in die kreisende Flüssigkeit tropfenweise 1 ml frischer — höchstens 3 Tage alter — 5%iger Kupferronlösung gegeben. Je nach der Eisen- und Kupfermenge entsteht ein gelblichweißer bis kräftig rotbrauner, gelegentlich auch reinweißer, großflockiger Niederschlag. Nach 3–4 min. während derer man einige Male umschwenkt, werden genau 5 ml Chloroform DAB6 zugefügt. Anschließend wird 6 min kräftig geschüttelt. Die wäßrige Schicht ist dann farblos und fast klar, während die Farbe des sich schnell absetzenden Chloroforms je nach dem Eisengehalt von hellblaugrün (bei weniger als $12,5 \mu g$ Fe) über hellindgrün ($50 \mu g$ Fe), maisgelb ($100 \mu g$ Fe), cognacfarben ($200 \mu g$ Fe) nach braun (über $400 \mu g$ Fe) wechselt. Man vermag die Eisenmenge nach kurzer Übung gut zu schätzen, am besten durch Vergleich mit einer Extraktionsreihe mit bekannten Eisengehalten.

Das Chloroform wird abgelassen und die meist leicht opalisierende, wäßrige Lösung einigemal geschüttelt, wobei sich das verbliebene Chloroform absetzt, welches ebenfalls abgelassen wird. Darauf wird nochmals Chloroform (5 ml) hinzupipettiert und 5 min geschüttelt. Nach dem sehr schnell erfolgten Absetzen sind die beiden Schichten fast immer klar, das Chloroform ist meist etwas gelblich gefärbt. Bei seinem Ablassen sorgt man durch Drehen und Wenden dafür, daß das Rohr des Scheidetrichters gut ausgespült wird. Bei sehr hohem Eisengehalt ist es zweckmäßig, eine dritte Extraktion mit 2,5 ml Chloroform in der gleichen Weise durchzuführen.

Zu der nun von Eisen und dem größten Teil des Kupfers befreiten Lösung der Asche wird 1 ml einer 5%igen, frisch bereiteten Kupferronlösung zugefügt. Beim Mischen tritt durch Abscheidung von N-Phenylnitrosohydroxylamin eine kräftige weiße Trübung auf, die aber beim Abpuffern auf pH 4,8, das durch Zugabe von 10 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung erfolgt, verschwindet und der jetzt je nach der Menge sich mehr oder weniger rasch ausscheidenden Kupferronverbindung des Aluminiums Platz macht. Es werden dann nochmal 0,5 ml 5%ige Kupferronlösung zugesetzt, worauf man unter öfterem Umschütteln 30 min zur quantitativen Bildung des Kupferronates stehen läßt. Hierbei entsteht allmählich eine leichte Braunfärbung der Lösung, welche vermutlich auf Verharzungsprodukte des Kupferons zurückzuführen ist.

Neben dem Aluminium kann hierbei auch das restliche Kupfer ausfallen, da dessen Kupferronverbindung bei dem zur Entfernung des Eisens nötigen niedrigen pH -Wert von 0,4 nicht ganz ins Chloroform übergeht. Eine Störung tritt hierdurch nicht ein.

Man gibt nun aus einer Pipette 5 ml Chloroform zu und schüttelt 5 min. Nach 2–3 min langem Absetzen weist die wäßrige Schicht meist eine geringe Opaleszenz auf, das Chloroform ist von Verharzungsprodukten braun gefärbt und klar oder ebenfalls opalisierend, es wird sodann in einen Platintiegel abgelassen. Zum Absetzen des im Scheidetrichter noch fein verteilten Chloroforms schüttelt man kurz 2–3 mal und läßt das sich Absetzende ebenfalls in den Tiegel ab. Während die Extraktion mit weiteren 5 ml Chloroform durch 4 min langes kräftiges Schütteln wiederholt

bzw. vervollständigt wird, kann bereits das Eindampfen der Aluminiumkupfer-ronatlösung beginnen. Bei der zweiten Ausschüttelung ist darauf zu achten, daß die an der Rohrspitze eingetrockneten Extraktreste nicht weggewischt werden, sondern beim nachfolgenden Ablassen des Lösungsmittels und dem sorgfältigen Ausspülen des Rohres ebenfalls in den Tiegel gelangen. Mit einer dritten, 3 min langen Extraktion mit nochmals 2,5 ml Chloroform ist das Aluminium quantitativ ohne Behinderung durch Phosphat, Fluorid und Kieselsäure aus der Aschenlösung isoliert. Die verbleibende wäßrige Schicht ist meist klar, trübt jedoch oft nach einiger Zeit nach, was aber ohne Bedeutung ist. Das Verdampfen des Chloroforms kann in einem Bruchteil der Zeit erfolgen, wenn man es unter entsprechender Vorsicht auf einer elektrischen Heizplatte oder einer Asbestplatte durchführt und die Flüssigkeitsmenge im Tiegel klein hält.

Sodann wird der Rückstand vorsichtig verbrannt, wobei sich nitrose Gase entwickeln, und schließlich stark geglüht. Je nach der Menge des Aluminiums bleibt ein kaum, zuweilen überhaupt nicht sichtbarer Rückstand.

5. *Die Entwicklung und Messung des Farblackes.* a) *Langzeit-Entwicklung.* Zu dem Glührückstand im Tiegel gibt man genau 1,0 g wasserfreies Natriumcarbonat und schließt das Aluminiumoxyd durch 15 min langes Schmelzen auf, wobei auch die Tiegelwände dreimal 3 min knapp unter den Rand bespült werden.

Nach dem Erkalten besitzt die Schmelze gewöhnlich eine mehr oder weniger grünlichblaue Farbe, die von Mangan herrührt. Bei Mengen von 1–3 mg/l Mangan ist das Natriumcarbonat, eine Ausgangsmenge von 25 ml Wein vorausgesetzt, himmelblau, bei 3–6 mg/l Mangan grünblau bis hellgrün gefärbt. Mehr als 10 mg/l Mangan verursachen eine deutliche Grünfärbung.

Das Lösen der Schmelze mit 10 ml 2 n Salzsäure wird unter den entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen wie schon beschrieben durchgeführt. Die Kohlensäure muß völlig entfernt werden, weshalb man den Tiegel für kurze Zeit — etwa für 15 min in das Wasserbad hängt, wobei man durch Umrühren mit einem Glasstäbchen das Austreiben des Gases noch beschleunigen kann. In der Regel beim Lösen der Schmelze sich abscheidenden geringen Braunsteinmengen werden dabei schnell weiter reduziert. Nur bei ungewöhnlich hohem Mangangehalt ist es notwendig, zur Reduktion des Braunsteins 1 Tropfen 1,5% ige Wasserstoffperoxydlösung zuzufügen. Die erkaltete Lösung der Schmelze wird quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 2 Tropfen 80% iger Thioglykolsäure „Merck“ (kühl und dunkel gelagert) und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit frischer, höchstens 3 Tage alter, in paraffinierter Flasche aufbewahrter, 1% iger Natronlauge neutralisiert. Mit 20 ml Acetatpuffer wird die Lösung auf pH 5,4 gebracht und sodann mit 15 ml einer 0,1% igen Eriochrome cyaninlösung, die durch Zusatz von 0,4 ml n-Salzsäure zu 100 ml auf pH 3 eingestellt wurde, versetzt, sodann auf 100 ml aufgefüllt und gut durchgemischt. Ein Blindversuch ist auf dieselbe Weise zu bereiten.

Nach 19 Std erfolgt im PULFRICH-Photometer mit Filter S 53 die Messung unter Benutzung von Küvetten mit 0,25 und 1,0 cm Schichtdicke gegen einen im Vergleichsstrahlengang befindlichen Blindversuch. Selbstverständlich sind auch andere Instrumente verwendbar.

b) *Die Kurzzeit-Entwicklung.* Zu der Aluminiumlösung, die man nach der im vorhergehenden beschriebenen Arbeitsweise von Schwermetallen und Phosphat befreit hat, werden im 100 ml-Meßkölbchen 2 Tropfen 80% ige Thioglykolsäure zugefügt. Dann wird mit 1% iger Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator neutralisiert. Der Umschlag darf hierbei nicht „ziehen“. Durch Zusatz von 0,7 ml 1 n Salzsäure stellt man die Lösung auf pH 2,1 ein und mischt gut durch. Das Volumen soll nicht mehr als 25 ml betragen. Hierauf läßt man 15 ml einer 0,1% igen Eriochrome cyaninlösung, welche im Liter 6 ml 1 n Salzsäure enthält und den

pH-Wert 2,5 aufweist, längs des Halses des Meßkölbchens zufließen, so daß die Lösung im letzteren damit überschichtet ist. Es wird umgeschwenkt und dabei *sogleich* unter fortgesetztem Schwenken mit 20 ml eines Acetattuffers von pH 6 aus einer langsam laufenden Pipette versetzt, wobei sofort die Farbe des Aluminiumlackes auftritt. Man füllt auf 100 ml auf und kann unmittelbar anschließend messen. Man läßt aber besser noch 45 min stehen, während welcher Zeit sich der überschüssige Farbstoff soweit aufgehellt hat, daß eine Minderung der Genauigkeit durch die zu starke Verdunklung des Gesichtsfeldes nicht mehr zu befürchten ist. Ein genau zur selben Zeit angesetzter Blindversuch ist auf dieselbe Weise zu bereiten.

6. *Die Eichkurve.* Der Aluminiumgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die man in der folgenden Weise erhält. Durch Auflösen von 8,7944 g reinstem Kaliumaluminiumsulfat im 1 l-Meßkolben stellt man eine Stammlösung mit einem Gehalt von 500 mg l Aluminium her, der noch durch gravimetrische Bestimmung des Metalles als Hydroxyd oder als Oxinverbindung kontrolliert wird. 20 ml dieser Stammlösung, mit 10 ml 1 n Salzsäure angesäuert und auf 1000 ml aufgefüllt, ergeben die zur Herstellung der Eichkurve benötigte *Standardlösung*, die monatelang haltbar ist.

Ganz besondere Aufmerksamkeit muß der peinlichen Sauberkeit der Geräte sowie der Reinheit des destillierten Wassers gewidmet werden.

Die Erstellung der Eichkurve für den Bereich von 10–100 µg Aluminium, welche unter den Bedingungen der späteren Arbeitsweise unter Zusatz von Natriumchlorid, das bei Auflösen der Schmelze von Natriumcarbonat in Salzsäure entsteht, und 2 Tropfen Thioglykolsäure erfolgt, geschieht in der folgenden Weise: Je 1, 3, 5, 7, 9, 10 ml und zur Orientierung über den weiteren Kurvenverlauf 20 ml Aluminiumstandardlösung werden in 100 ml-Meßkölbchen pipettiert und mit 10 ml einer 10,69%igen Natriumchloridlösung versetzt. Aus einer 1 ml-Meßpipette werden 2 Tropfen Thioglykolsäure zugefügt, worauf man nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit 1%iger Natronlauge genau neutralisiert. Nach dem Zufügen von 20 ml Acetattufferpufferlösung von pH 5,4 wird gut durchgemischt. Endlich werden genau 15 ml Eriochrome cyaninlösung e pipettiert. Der Kolben wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Bei großen Meßreihen kommt zweckmäßig ein Blindversuch, welcher in gleicher Weise nur ohne Aluminiumzugabe bereitet wird, beim Zufügen der Eriochrome cyaninlösung in die Mitte zu stehen. Während der 19stündigen Entwicklungszeit werden die Kölbchen ins Dunkle, am besten in einen Schrank gestellt. Selbstverständlich kann auch das Verfahren der Kurzzeitentwicklung zur Aufstellung der Eichkurve benützt werden.

Die Messung erfolgt im PETERICH-Photometer mit dem Filter S 53 in Küvetten von 0,25 cm und 1,0 cm Schichtdicke oder unter den entsprechenden Bedingungen mit einem anderen Instrument.

Die Mittelwerte aus je 3 Bestimmungen werden der Eichkurve zugrunde gelegt.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung von Spuren Aluminium in Lebensmitteln und biologischen Materialien hat sich Eriochrome cyanin R gut bewährt. Die von P. MEUNIER angegebene und von H. HADORN weiter ausgebaut Methode der Abtrennung des störenden Eisens und Kupfers mittels Kupferions ist ohne Schwierigkeiten durchzuführen, wenn sie bei wesentlich höherer Wasserstoff-Ionenkonzentration durchgeführt wird, als von diesen Autoren vorgeschrieben wurde. Bei der Trennung des Aluminiums

vom Phosphat, die ebenfalls mit Kupferron erfolgt, muß dieses zur sauren Lösung zuerst zugegeben werden. Erst dann darf auf den zur Abscheidung der Aluminium-Kupferronverbindung geeigneten höheren pH-Wert abgepuffert werden. Kieselsäure und Fluorid bewirken auch in beträchtlichen Konzentrationen keine Störung. Es wird ein Analysengang angegeben, nach dem die Bestimmung von 10—100 μg Aluminium mit einem Fehler von 2—6% möglich ist.

Literatur.

¹ EGGRIWE, E.: Diese Z. **76**, 438 (1929); **108**, 268 (1937). — ² HADORN, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 314 (1947). — ³ MEUNIER, P.: C. R. Acad. Sci. **199**, 1250 (1934); vgl. diese Z. **107**, 226 (1936). — SWENIGORODSKAJA, W. M.: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **9**, 1089 (1940). — ⁴ MILLNER, T., u. F. KÚNOS: Diese Z. **113**, 102 (1938). — ⁵ RICHTER, F.: Diese Z. **126**, 426 (1943). — ⁶ TULLO, J. W., W. J. STRINGER and G. A. F. HARRISON: Analyst (London) **74**, 296 (1949); vgl. diese Z. **131**, 217 (1951). — ⁷ WERNER, O.: Beih. Z. Ver. dsch. Chem. **48**, 92 (1944). — Metall (Berl.) **3**, 146 (1949); vgl. diese Z. **128**, 334 (1948).

Prof. Dr. HELMUT THALER, München 19, Mettinghstraße 5/II.

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof,
Mannheim-Waldhof.

Verwendung von Carboxylpapier in der Papierchromatographie.

Von

U. STRÖLE.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 19. Oktober 1954.)

TH. WIELAND und A. BERG⁷ haben in Zusammenarbeit mit unserem Forschungslabor gezeigt, daß sich basische Substanzen chromatographisch trennen lassen auf sogenanntem Carboxylpapier, das ist Chromatographiepapier, das carboxylgruppenreiche Oxycellulose^{2, 5, 8} als Ionenaustauscher enthält. Auch W. LAUTSCH, G. MANECKE und W. BROSER³ teilen Experimente mit, bei denen die Trennung von Histidin, Lysin und Arginin auf carboxylgruppenhaltigem Papier erfolgte. Das Arbeiten mit derartigen Ionenaustauscherpapieren weicht in wesentlichen Punkten von der üblichen Papierchromatographie ab. Wir teilen daher einige Beobachtungen mit, die geeignet sind, diese entwicklungsfähige Methode näher zu charakterisieren.

Als Beispiel sind die basischen Aminosäuren gewählt. Man hat vorneweg bei Carboxylpapier mit folgenden Faktoren zu rechnen:

1. Im Papier bestimmt der Carboxylgehalt (d. h. die Austauschkapazität) die R_f -Werte, in geringerem Maße können daneben die Saugeigenschaften R_f -Wert und Fleckenschärfe beeinflussen. Dabei hat man zu unterscheiden, ob das Carboxylpapier in der sauren Form eingesetzt wird („HOxC“) oder ob es die Oxycellulose als Alkalisalz enthält („NaOxC“ bzw. „KOxC“).

2. In der entwickelnden Lösung ist mit Unterschieden in der Konzentration der Kationen und deren Affinität zum Ionenaustauscher zu rechnen. Der p_H -Wert beeinflußt den Ladungssinn der Aminosäuren und damit die Konzentration an austauschaktiven Aminosäure-Ionen. Außerdem ist der p_H -Wert gebunden an eine bestimmte Gleichgewichtslage zwischen Salz- und Säureform in der Austauscherphase. Schließlich bestimmen die vorhandenen Anionen die Pufferkapazität der Lösung, d. h. die Konstanz des p_H -Werts längs des Chromatogramms.

3. Als weitere Variable können Temperatur und Lösungsmittel verändert werden.

Beschränkt man sich zunächst auf wäßrige Entwicklerlösungen, so läßt sich in Anlehnung an CONSDEN, GORDON und MARTIN¹ die Beziehung herleiten:

$$(1) \quad 1/R_t = 1 + \beta B,$$

wobei B eine Stoffkonstante des Papiers und β das Verhältnis der Aktivitäten des Kations in der Austauscherphase und in der entwickelnden Lösung bedeuten.

Faßt man, um ein anschauliches Bild zu gewinnen, den Fall ins Auge, daß auf Carboxylpapier, das die Oxycellulose in saurer Form („HOxC“) enthält, eine Substanz mit Kation R^+ chromatographisch mit Säure (z. B. Salzsäure) entwickelt wird, so gilt:

$$(2) \quad 1/R_t = 1 + B \cdot (ROxC)/(R^+),$$

dabei bedeutet $(ROxC)$ die Aktivität des Kations R^+ in der Austauscherphase, (R^+) die Aktivität in der entwickelnden Lösung.

Für das Austauschgleichgewicht zwischen Kation R^+ und saurem Wasserstoff besteht nach ROTHMUND und KORNFELD⁶ die Beziehung:

$$(3) \quad \frac{(ROxC)}{(HOxC)} = K_{R/H} \left[\frac{(R^+)}{(H^+)} \right]^p,$$

die das Aktivitätsverhältnis des Kations R^+ und des sauren Wasserstoffs im Austauscher $(ROxC)/(HOxC)$ und in der Lösung $(R^+)/(H^+)$ festlegt. K und p sind Konstanten; die Gleichung geht für $p = 1$ über in das Massenwirkungsgesetz.

Die Kombination von (2) und (3) führt zu

$$(4) \quad \log(1/R_t - 1) = C + p \cdot p_H + (p-1) \log R^+$$

oder in erster Näherung für $p \cong 1$

$$(5) \quad \log(1/R_t - 1) \cong C + p \cdot p_H.$$

Ganz entsprechende Gleichungen erhält man, wenn man die Substanz auf Carboxypapier, das die Oxycellulose in Form ihres Natriumsalzes enthält („NaOxC“), mit neutraler Natriumchloridlösung oder auch auf Carboxypapier, das die Oxycellulose als Kaliumsalz enthält („KOxC“), mit Kaliumchloridlösung entwickelt. Statt (H^+) ist dann jeweils (Na^+) oder (K^+) in Gleichung (3)—(5) einzusetzen.

Tabelle 1. R_f -Werte der Aminosäuren in Abhängigkeit von der Kationen-Konzentration.

HOxC-Papier (1% COOH) entwickelt mit HCl-Lösung.

HCl		Arginin		Lysin		Histidin	Alanin	Glutaminsäure
n	pH	R_f	$\log (1/R_f - 1)$	R_f	$\log (1/R_f - 1)$	R_f	R_f	R_f
1,0		0,82		0,92		0,86	0,90	0,87
0,1	1,1	0,86		0,93		0,87	0,91	0,89
0,075	1,2	0,91	— 1,0	0,97	— 1,51	0,92	0,95	0,95
0,05	1,4	0,85	— 0,75	0,92	— 1,06	0,88	0,96	0,92
0,025	1,7	0,64	— 0,25	0,73	— 0,43	0,66	0,81	0,80
0,01	2,0	0,44	+ 0,10	0,52	— 0,04	0,50	0,76	0,76
0,005	2,3	0,26	0,45	0,33	+ 0,31	0,32	0,68	0,66
0,0025	2,6	0,14	0,79	0,20	0,60	0,20	0,62	0,64
0,001	3,0	0,10	0,95	0,14	0,79	0,10	0,62	0,65

KOxC-Papier (1% COOH) entwickelt mit KCl-Lösung.

KCl								
n	—log a							
1,0	0,2	0,92	— 1,06	0,97	— 1,51	0,88	0,97	0,98
0,5	0,5	0,85	— 0,75	0,94	— 1,20	0,82	0,97	0,98
0,25	0,7	0,76	— 0,50	0,88	— 0,87	0,73	0,98	0,99
0,1	1,1	0,51	— 0,02	0,66	— 0,29	0,52	0,97	0,99
0,075	1,2	0,48	+ 0 03	0,60	— 0,18	0,49	0,96	0,99
0,05	1,4	0,39	0,19	0,50	0,0	0,36	0,96	0,99
0,025	1,7	0,24	0,50	0,32	+ 0,33	0,28	0,96	0,99
0,01	2,1	0,13	0,83	0,16	0,72	0,24	0,97	0,99

NaOxC-Papier (1% COOH) entwickelt mit NaCl-Lösung.

NaCl								
n	—log a							
1,0	0,2	0,83	— 0,69	0,92	— 1,06	0,80	0,96	0,98
0,5	0,5	0,74	— 0,45	0,86	— 0,79	0,70	0,92	0,97
0,25	0,7	0,63	— 0,23	0,76	— 0,50	0,62	0,94	0,98
0,1	1,1	0,42	+ 0,14	0,52	— 0,03	0,40	0,91	0,96
0,075	1,2	0,34	0,29	0,46	+ 0,07	0,36	0,92	0,96
0,05	1,4	0,26	0,45	0,34	0,29	0,30	0,92	0,99
0,025	1,7	0,15	0,75	0,21	0,58	0,22	0,94	0,99
0,01	2,0	0,08	1,06	0,10	0,95	0,15	0,95	0,99

Die R_f -Werte sind Mittelwerte aus 2 Bestimmungen, die sich durchschnittlich um 0,02 unterscheiden.

In Tab. 1 sind die Versuche aufgeführt, die die Abhängigkeit des R_f -Wertes von der Kationenkonzentration der Entwicklerlösung feststellen. Arginin, Lysin, Histidin, Alanin und Glutaminsäure wurden auf HOxC-Papier mit Salzsäure, auf NaOxC-Papier mit Natriumchloridlösung und auf KOxC-Papier mit Kaliumchloridlösung verschiedener Konzentration zum Chromatogramm entwickelt. Sämtliche drei Papiere enthalten 1% Carboxylgruppen.

Zur Überprüfung der quantitativen Beziehungen ist in Abb. 1 $\log(1/R_f - 1)$ aufgetragen gegen den negativen Logarithmus der Kationenaktivität* (p_H bzw. $-\log a$) der entwickelnden Lösung. Die Arginin-kurve auf NaOxC-Papier ist linear, ihre Steigung beträgt 45° . Alle

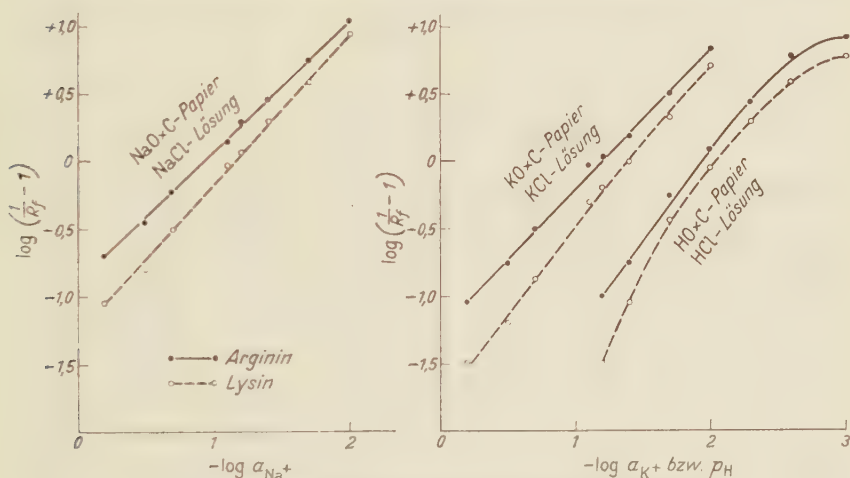


Abb. 1. Abhängigkeit der R_f -Werte von der Kationenkonzentration.

übrigen Kurven verlaufen etwas steiler, sie sind je steiler, desto mehr gekrümmt. Die größten Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen sich auf dem sauren Papier (HOxC/HCl). Übereinstimmend mit der Rechnung stellt man fest, daß für $p \geq 1$ Gleichung (5) erfüllt ist, je mehr p von 1 abweicht, desto weniger genügt die Näherung, man erhält dann zur Abszisse konkave Kurven, deren Krümmung mit steigendem p -Wert zunimmt.

Die Praxis hat es in den meisten Fällen mit R_f -Werten zwischen 0,1 und 0,7 zu tun. In diesem Bereich findet man — von der Lysinkurve auf HOxC-Papier abgesehen — hinreichend lineare Abhängigkeit zwischen $\log(1/R_f - 1)$ und $-\log a$.

* Aktivitätskoeffizienten aus Taschenb. f. Chem. u. Phys., J. D'ANS und E. LAX, S. 849 (1943 bzw. 1949).

In Abb. 1 (S. 259) sind die Kurven für Histidin nicht mit aufgeführt, erstens, um das Bild übersichtlich zu halten (die Histidinwerte liegen vielfach dicht bei den Argininwerten), und zweitens, weil Histidin in neutraler Lösung schon nicht mehr vollständig als Kation vorliegt, was zu erheblichen Streuungen führt (siehe unten).

Um nun die drei basischen Aminosäuren zu trennen, liegt es nahe, den p_H -Wert der Entwicklerlösung passend zu variieren. Dabei geht man zweckmäßig von NaOxC- oder KOxC-Papieren aus, wie Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2. *Entwickeln der Chromatogramme mit Pufferlösung.*
Papier: NaOxC (1% COOH); Puffer: Natriumsalzlösungen.

Puffer p_H Na ⁺ -Konz:		Arginin		Lysin		Histidin		Alanin
		0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1	0,1 n
Acetat	4	0,37	0,49	0,46	0,60	0,29	0,43	0,92
	5	0,25	0,40	0,38	0,54	0,28	0,40	0,92
Citrat	5	0,29	0,41	0,38	0,54	0,29	0,45	0,94
	6	0,28	0,44	0,38	0,55	0,37	0,49	0,95
	7 *	0,26	0,44	0,34	0,53	0,42	0,60	0,96
Phosphat	6	0,24	0,42	0,33	0,51	0,25	0,42	0,91
	7 *	0,22	0,41	0,32	0,52	0,48	0,66	0,91
	8 *	0,24	0,44	0,33	0,55	0,58	0,70	0,90
Borat	7	0,25	0,38	0,33	0,51	0,24	0,35	0,88
	8	0,23	0,36	0,30	0,47	0,26	0,38	0,89
	9 *	0,24	0,38	0,31	0,50	0,41	0,66	0,92
Veronal	7	0,28	0,40	0,32	0,49	0,34	0,42	0,91
	8 *	0,28	0,38	0,37	0,48	0,72	0,73	0,92
	9 *	0,29	0,44	0,38	0,54	0,82	0,74	0,91
	9,5	0,33	0,52	0,44	0,58	0,79	0,79	0,91
Carbonat	9 *	0,42	0,64	0,51	0,76	0,82	0,91	0,94
	10	0,57	0,75	0,66	0,86	0,86	0,94	0,94
	11	0,62	0,81	0,70	0,85	0,82	0,92	0,96

* Günstige Trennung.

Hier sind die R_f -Werte zusammengestellt, die man beim Entwickeln von NaOxC-Chromatogrammen mit verschiedenen Puffern erhält; um exakt vergleichen zu können, sind sämtliche Pufferlösungen auf 0,05 bzw. 0,1 n Na⁺ eingestellt.

Arginin und Lysin zeigen im p_H -Bereich 5—9 R_f -Werte, die mit denen in Tab. 1 (S. 258) übereinstimmen und innerhalb der Fehlerbreite konstant sind. Bei p_H 4 steigen die Werte etwas an, was damit erklärt werden kann, daß durch Ionenaustausch im Papier die Na-Aktivität zurückgeht und entsprechend in der Lösung etwas zunimmt. Im Alkalischen zeichnet sich beim Veronalpuffer p_H 9,5 ein Anstieg der R_f -Werte ab, der beim Carbonatpuffer deutlich ist. Unterschiede, die auf die verschiedenen isoelektrischen Punkte der beiden Aminosäuren hinweisen, sind dabei nicht zu

beobachten. Offenkundig ist dagegen das andersartige Verhalten von Histidin, die R_f -Werte steigen früher an: im Citrat- und Phosphatpuffer bei p_H 6—7, im Veronalpuffer bei p_H 7—8 und im Boratpuffer bei p_H 8—9.

Analoge Werte fanden wir beim Entwickeln von $KOxC$ -Papier mit Kaliumsalzpufferlösungen. Um die hier gegebenen Verhältnisse zu überblicken, greifen wir auf Gleichung (2) zurück. Für den Fall, daß die Aminosäure nicht vollständig als Kation R^+ , sondern zum Teil auch in der neutralen Form als Zwitter-Ion $R^\pm$ vorliegt, geht Gleichung (2) über in

$$(6) \quad \frac{1}{R_f} = 1 + \frac{(ROxC)}{(R^+) + (R^\pm)} \cdot B.$$

Berücksichtigt man noch das basische Dissoziationsgleichgewicht der Aminosäure

$$(7) \quad \frac{(R^+) (OH^-)}{(R^\pm)} = K_B,$$

so ergibt sich

$$(8) \quad \frac{1}{R_f} = 1 + \frac{(ROxC)}{(R^+)} \cdot \frac{B}{1 + \frac{(OH^-)}{K_B}}.$$

Gleichung (8) geht in (2) über für $(OH^-) \ll K_B$, d. h. arbeitet man mit so saurer Entwicklerlösung, daß keine Zwitter-Ionen vorhanden sind, so gelten die früher abgeleiteten Beziehungen Gleichung (5). Nähert man sich dem isoelektrischen Punkt, so wird für $(OH^-) \approx K_B$ der R_f -Wert größer ausfallen, als nach Gleichung (5) zu erwarten, man beobachtet den in Tab. 2 gekennzeichneten Anstieg. Für $(OH^-) \gg K_B$, d. h. jenseits des isoelektrischen Punktes, geht R_f gegen 1, es findet kein Ionenaustausch mehr statt.

Die K_B -Werte sind für Arginin $1,1 \cdot 10^{-5}$, für Lysin $8,9 \cdot 10^{-6}$, für Histidin $1,0 \cdot 10^{-8}$ *. Man müßte nach Gleichung (8) also den Anstieg der R_f -Werte bei Arginin und Lysin um p_H 8—9 finden, bei Histidin etwa von p_H 7 an. Die Versuche der Tab. 2 erfüllen diese Erwartungen nur zum Teil. Offensichtlich spielen individuelle Eigenschaften der einzelnen Puffer noch eine gewisse Rolle.

Die Versuche der Tab. 2 geben nun die Möglichkeit, die günstigsten Bedingungen zur Trennung der basischen Aminosäuren festzustellen. Zur Trennung ist es notwendig, sich mit dem p_H -Wert der entwickelnden Lösung im Sinne der Gleichung (8) dem isoelektrischen Punkt des Histidins soweit zu nähern, daß dieses größere R_f -Werte aufweist als Lysin, andererseits darf die Lösung nicht so alkalisch sein, daß auch Arginin und Lysin schon Zwitter-Ionen bilden. Nach Tab. 2 arbeitet man am besten auf $NaOxC$ - (oder $KOxC$ -)Papier und entwickelt mit Citratpuffer p_H 7, mit Phosphatpuffer p_H 7—8, mit Veronalpuffer p_H 8—9 oder Borax-

* Taschenb. f. Chem. u. Phys., J. D'ANS und E. LAX, S. 846 (1943).

lösung p_H 9 (vgl. Abb. 2). Auch Carbonatpuffer in geringeren Konzentrationen als in Tab. 2 aufgeführt sind zu empfehlen.

In Tab. 3 sind zwei Versuchsreihen mitgeteilt, die die Abhängigkeit der R_f -Werte vom Carboxylgehalt des Papiers darstellen.

Wir greifen zur näheren Betrachtung auf Gleichung (2) und (3) zurück, die im vorliegenden Fall, wo NaOxC-Papier mit Kochsalzlösung entwickelt wird, für $p = 1$ folgende Kombination ergeben:

$$(9) \quad \frac{1}{R_f} = 1 + B \cdot K_{R/Na} \cdot \frac{(\text{NaOxC})}{(\text{Na}^+)}.$$

Hält man, wie in der ersten Versuchsreihe der Tab. 3 geschehen, die Natriumchloridkonzentration der entwickelnden Lösung konstant, so geht Gleichung (9) über in

$$(10) \quad 1/R_f = 1 + C' \cdot (\text{NaOxC}).$$

Man erhält eine lineare Beziehung zwischen reziprokem R_f -Wert und dem Carboxylgehalt des Papiers. Bei Arginin und Lysin ist Gleichung (10) erfüllt; in Tab. 3 sind die nach (10) berechneten C' -Werte praktisch konstant. Bei



Abb. 2. Trennung der Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin, Alanin auf 1% igem Carboxylpapier, (NaOxC)-Papier, entwickelt mit 0,05 n Na-Phosphatlösung, p_H 7.

Tabelle 3. Abhängigkeit der R_f -Werte vom Carboxylgehalt. NaOxC-Papier mit Natriumchloridlösung entwickelt.

% COOH = (NaOxC)	NaCl n	Arginin		Lysin		Histidin		Alanin R_f
		R_f	C'	R_f	C'	R_f	C'	
0,6	0,1	0,50	1,7	0,65	0,9	0,47	1,9	0,95
0,8		0,45	1,5	0,58	0,9	0,43	1,7	0,92
1,0		0,38	1,6	0,51	1,0	0,39	1,6	0,95
1,6		0,29	1,5	0,41	0,9	0,31	1,4	0,91
2,0		0,25	1,5	0,34	1,0	0,28	1,3	0,91
0,6	0,06	0,40		0,53		0,41		
0,8	0,08	0,38		0,49		0,42		0,96
1,0	0,1	0,39		0,52		0,37		0,94
1,6	0,16	0,42		0,55		0,41		0,95
2,0	0,2	0,37		0,49		0,38		0,93

Histidin ist in neutraler Lösung mit besonderen Verhältnissen zu rechnen, da der isoelektrische Punkt bei p_H 7,5 liegt; man beobachtet ein Abfallen der C' -Werte mit höherem Carboxylgehalt.

Zur weiteren Bestätigung der Gleichung (9) ist in der zweiten Versuchsreihe der Tab. 3 das Verhältnis $(NaOxC)/(Na^+)$ konstant gehalten; man findet R_f -Werte, die innerhalb der erwarteten Streuung konstant sind.

Zusammenfassung.

Bei der Chromatographie auf Carboxylpapier herrschen definierte Ionenaustauschvorgänge vor, die sich theoretisch näherungsweise ableiten lassen. Durch Variation von Carboxylgehalt und austauschfähigem Kation im Papier, sowie von p_H -Wert, Pufferkapazität und Kationenstärke in der entwickelnden Lösung ist es möglich, die für die chromatographische Trennung der drei basischen Aminosäuren günstigsten Bedingungen festzustellen. Es ist zu erwarten, daß sich auf Carboxylpapier weitere, kationenbildende Stoffe trennen lassen, die sich entweder in ihrer Affinität zur Oxycellulose oder in ihrer Basizität oder in beidem voneinander unterscheiden.

Die Arbeit wurde durch wertvolle Kritik von Herrn Professor Dr. TH. WIELAND gefördert. Wesentliche Anregungen stammen auch von Herrn Dr. W. VOLLMER. Im Labor wurden die Chromatogramme sämtlich von Frau E. v. DUNGEN ausgeführt.

Experimentelles.

Um Schwermetallspuren* aus dem Carboxylpapier zu entfernen, wurden die Blätter mit Oxalsäure bzw. Natrium- oder Kaliumoxalat vorbehandelt. Der Carboxylgehalt wurde nach M. LÜDTKE¹ bestimmt; dazu müssen die NaOxC-Papiere zunächst mit verdünnter Säure in die HOxC-Form übergeführt werden. Titrierte man die NaOxC-Papiere ohne vorheriges Absäuern, so fand man etwa 0,1% COOH, die Absättigung der Carboxylgruppen mit Natrium bzw. Kalium war also praktisch vollständig.

Sämtliche Chromatogramme wurden aufsteigend bei Raumtemperatur entwickelt und mit Ninhydrin angefärbt. Bei stark sauren Entwicklerlösungen empfiehlt es sich, das Sprühreagens schwach alkalisch zu machen, umgekehrt wurden alkalisch entwickelte Papiere mit schwach saurer Ninhydrinlösung besprüht.

Die Aminosäuren wurden in möglichst konstanten Mengen von 5 μg aufgetragen; die Fleckenschärfe war dann befriedigend.

Zur Herstellung von Pufferlösungen mit konstantem Natriumgehalt war es teilweise notwendig, etwas Kochsalz zuzusetzen. So erhielt man z. B. 0,1 n Acetatpuffer durch Vermischen von 0,1 n Natriumacetatlösung mit einer Lösung, die 0,1 Mol Essigsäure und 0,1 Mol Natriumchlorid im Liter enthielt. Analog wurde bei den anderen Puffern verfahren.

* Schwermetalle stören das Chromatogramm der Aminosäuren empfindlich. Wir verdanken diesen Hinweis Herrn Prof. Dr. TH. WIELAND.

Literatur.

¹ CONSDEN, R., A. H. GORDON and A. J. P. MARTIN: *Biochemic. J.* **38**, 224 (1944); vgl. diese Z. **136**, 366 (1952). — ² DAVIDSON, G. F., and T. P. NEVELL: *J. Textile Inst.* **39**, T. 59, 87, 102 (1948); **41**, 361 (1950). — ³ LAUTSCH, W., G. MANECKE und W. BROSER: *Z. Naturforsch. Sb*, 232 (1953); vgl. diese Z. **141**, 459 (1954). — ⁴ LÜDTKE, M.: *Biochem. Z.* **268**, 372 (1934). — ⁵ NEVELL, T. P.: *J. Textile Inst.* **42**, T 91 (1951). — ⁶ ROTHMUND, V., und G. KORNFELD: *Z. anorg. allg. Chem.* **103**, 129 (1918). — ⁷ WIELAND, TH., und A. BERG: *Angew. Chem.* **64**, 418 (1952); vgl. diese Z. **14**, 289 (1953). — ⁸ YACKEL, E. C., and I. O. KENYON: *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 121 (1942).

Dr. U. STRÖLE, Mannheim-Waldhof, Zellstofffabrik, Forschungslaboratorium.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz.

Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe.

II. Mitteilung.

Von

E. GAGLIARDI und M. THEIS.

(Eingegangen am 21. Oktober 1954.)

In unserer ersten Mitteilung² hatten wir einige einfache Monoazofarbstoffe beschrieben, die einen Nachweis von Magnesium durch einen Farbumschlag in der Lösung ermöglichen. Wir haben nun weitere Farbstoffe untersucht und zwar:

IX a. p-Sulfobenzolazo- α -naphthol

IX b. p-Carboxybenzolazo- α -
naphthol

X a. m-Sulfobenzolazo- α -naphthol

X b. m-Carboxybenzolazo- α -
naphthol

XI a. o-Sulfobenzolazo- α -naphthol

XI b. o-Carboxybenzolazo- α -
naphthol

XII a. 2,4-Dinitrobenzolazo- α -naphthol

b. 2,6-Dinitrobenzolazo- α -naphthol.

Die Farbstofflösungen wurden wie folgt bereitet:

10 mg des Farbstoffs wurden in 10 ml 15%iger Natronlauge und 10 ml Äthanol gelöst, diese Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Für die Reaktionen auf der Tüpfelplatte wurde jeweils 1 Tropfen der Lösung verwendet.

Im einzelnen wurden mit den hergestellten Reagenzien die in Tab. I angegebenen Identifizierungs- und Verdünnungsgrenzen erreicht:

Tabelle 1.

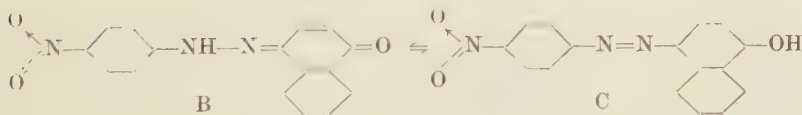
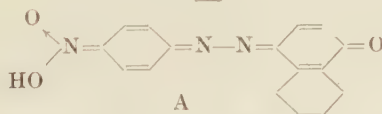
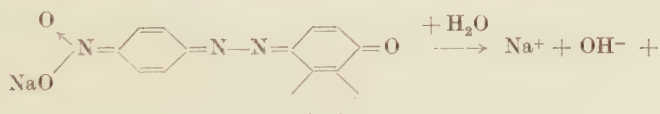
Farbstoff Nr.	Identifizierungs- grenze	Verdünnungsgrenze	Farbumschlag	
			von	nach
IX a	1	1:1140000	rot	violett
b	1	1:1530000	rot	purpurviolett
X a und b	—	—	kein Farbumschlag	
XI a und b	—	—	kein Farbumschlag	
XII a und b	—	—	kein Farbumschlag	

Unter den gegebenen Bedingungen stören Calcium, Strontium und Barium die Reaktion nicht.

In der Gruppe I—XII wurden auch die entsprechenden Farbstoffe der β -Naphtholreihe hergestellt. Bei ihnen findet in Anwesenheit von Magnesium kein Farbumschlag statt. Bei größeren Mengen jedoch wird auch hier der Farbstoff von dem ausfallenden Magnesiumhydroxyd adsorbiert.

Aus dem bisher Mitgeteilten ist ersichtlich, daß fast alle aufgeführten Azofarbstoffe in alkoholisch-alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Magnesium einen Farbumschlag erfahren, die gleichen Farbstoffe der β -Naphtholreihe jedoch nicht. Es taucht nun die Frage auf, warum das bei letzteren, aber auch bei einigen Farbstoffen der α -Naphtholreihe so ist. Mit anderen Worten: Ist es möglich, auf Grund der Konstitution der verwendeten Farbstoffe den Farbumschlag in der Lösung zu erklären?

F. FEIGL¹ deutet den Farbumschlag bei Anwesenheit von Magnesium durch eine Adsorption des Farbstoffes an kolloidem Magnesiumhydroxyd. L. KÜHLBERG³ zieht diese Annahme in Zweifel und erklärt den Farbumschlag mit einer durchgehenden Polarisierung des Farbstoffmoleküls. Dies sei an Hand des p-Nitrobenzoldazo- α -naphthols gezeigt:

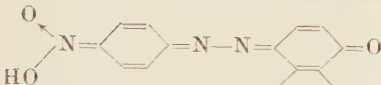
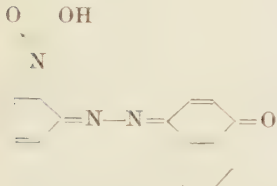
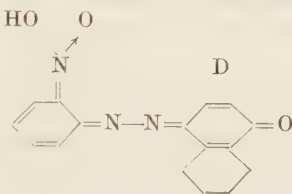
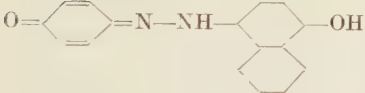
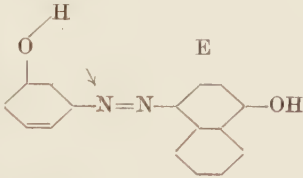
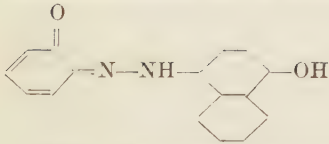


KÜHLBERG stellte die Verbindung A dar und erklärt, daß A in Wasser gelb gelöst sei zu B. Die blaue Farbe käme A zu und würde wahrscheinlich durch Alkohol und Aceton stabilisiert. Tatsächlich löst sich der Farbstoff

Tabelle 2. *Mögliche*

Farbstoff- gruppe Nr.	Form A	Form B
I		
IIa (IIb)		
III		
IV		
V		
VI		
VII		
VIII	wie bei I	wie bei I
IXa (IXb)	wie bei I	wie bei I
Xa (Xb)		

tautomere Formen.

Form C	andere Formen
	
	
	
	

Farbstoff- gruppe Nr.	Form A	Form B
XIa (XIb)		
XIIa (XIIb)		

in Alkalien mit gelber Farbe, die langsam dunkler wird und schließlich in ein schwaches rotviolett übergeht. Gibt man gleich zu Anfang etwas — sei es auch nur eine Spur — Alkohol hinzu, so wird der Farbstoff sofort rotviolett gelöst. (Konzentrierte Lösungen erscheinen tief blauviolett.)

KUHLBERG gibt ferner an, daß kein Umschlag in der Lösung erfolgt, wenn die OH- oder auch NH₂-Gruppe am Naphthalinkern fehlt, ebenso, wenn die Nitrogruppe in m-Stellung zum Stickstoffatom der Azogruppe steht. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, daß auch das m-Nitrobenzolazo- α -naphthol einen Farbumschlag erfährt. Es muß daher wohl ein anderer Grund für den Farbumschlag der Lösung vorliegen.

Betrachten wir uns einmal die Systeme I—XII in ihren möglichen tautomeren Formen (vgl. Tab. 2, S. 266—268):

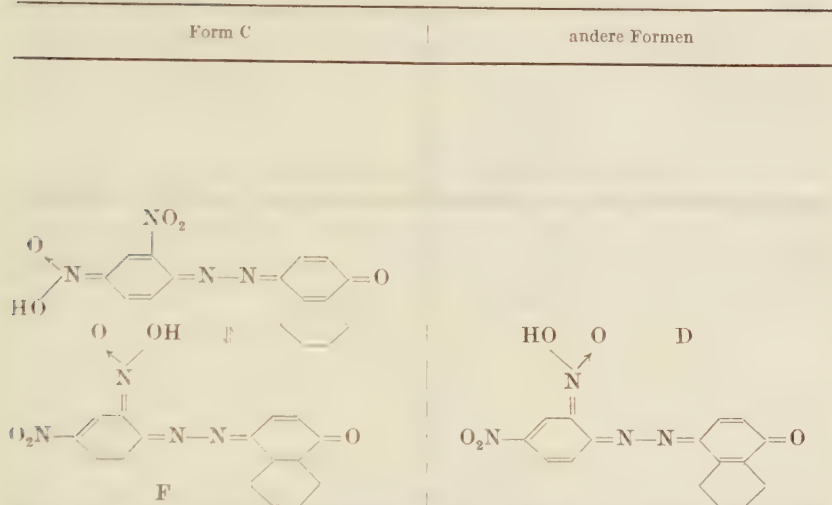
In jedem Falle ist die tautomere Form B möglich, nicht immer dagegen Form C. Das Nichtauftreten eines Farbumschlages bei den Verbindungen VI, X, XI und XII scheint folgende Gründe zu haben:

Substanz VI: hier ist anscheinend die Form E begünstigt wegen der Ausbildung eines Sechsrings durch Wasserstoffbrückenbindung.

Substanz X und XI: Die Kupplung erfolgt wegen der o- oder m-ständigen sauren Gruppe in β -Stellung des α -Naphthols. Deshalb erfolgt wie bei allen Farbstoffen der β -Naphtholreihe kein Farbumschlag. (o-chinoide Form nur möglich!)

Substanz XII: hier scheint durch die Anwesenheit zweier Nitrogruppen die Form D in alkoholisch-alkalischer Lösung begünstigt zu

(Fortsetzung.)



sein. (Wasserstoffbrückenbindung zum O-Atom der p-ständigen Nitrogruppe?)

Aus alledem geht hervor, daß wohl die halbpolarisierte Form des Moleküls verantwortlich sein könnte für die Farbumschläge, oder folgende Gruppierung:

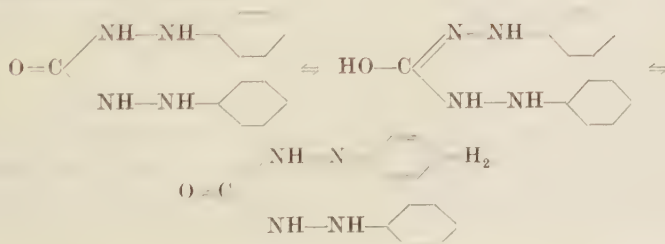


Es ist interessant, daraufhin einige andere Magnesiumreagenzien zu betrachten, die einen Farbumschlag in Lösung bei Anwesenheit des Metalls erfahren:

Das als Nachweisreagens verwendete p-Nitrobenzolzoresorcin kann ebenfalls in einer tautomeren, halbpolarisierten Form vorliegen:



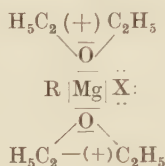
Ebenso ist eine polarisierte Form bei dem von FEIGL vorgeschlagenen Diphenylcarbazon denkbar:



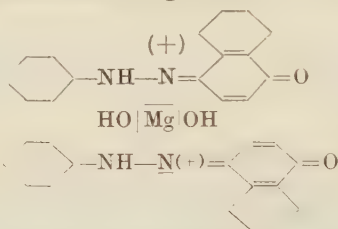
Bei den als Reagenzien für Magnesium vorgeschlagenen Oxyanthrachinonfarbstoffen (z. B. Chinalizarin) handelt es sich natürlich um Chelatbindungen, d. h. um Komplexe des Magnesiums mit dem Farbstoff.

Die Tatsache der tautomeren Form B bei allen Verbindungen, die mit Magnesium einen Farbumschlag erfahren, schien aber nicht ausreichend als Anlaß für den beobachteten Effekt.

Bei den Grignardverbindungen des Magnesiums stellte man schon vor einiger Zeit fest, daß 2 Moleküle Äther komplex an die Verbindung $R-Mg-X$ gebunden waren und ein sogenanntes Ätherat bildeten. Die Elektronenformel zeigt, daß das Magnesium sein Oktett auffüllt, indem es vom Äthersauerstoff Elektronen aufnimmt:



Eine solche koordinativ kovalente Bindung des Magnesiums ist auch bei den angeführten Azofarbstoffen möglich:



Diese komplexe Bindung erfolgt nur dann, wenn die Struktur B vorliegt, die in der Tabelle aufgezeigt wurde. Die Komplexbildung findet am wasserstofffreien Stickstoffatom der Azogruppe statt, denn nur dann ist es erklärlich, daß die o-chinoide Form nicht reagiert: da Sauerstoff stärker elektrophil ist als der Stickstoff, so kann ersterer in der o-chinoiden Form das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an sich ziehen (Resonanzhybrid), so daß es für die koordinativ kovalente Bindung des Magnesiums nicht mehr zur Gänze zur Verfügung steht. Eine andere Möglichkeit ist die der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Azostickstoff und dem Wasserstoff der o-ständigen Hydroxylgruppe. Die komplexe Bindung des Magnesiums wäre dann ausgeschlossen und somit auch ein Farbumschlag.

Es scheint also, daß der Farbumschlag durch die Struktur *und* eine koordinativ kovalente Bindung des Magnesiums bedingt wird.

In den Tab. 3 und 4 bringen wir eine Zusammenstellung der Intervalle des Farbumschlages sowie der auf $0,1 \mu g$ reduzierten Verdünnungsgrenzen:

Für die praktische Anwendung ergibt sich, daß man die Farbstoffe *p*-Nitrobenzolazo- α -naphthol, *o*-Oxybenzolazo- α -naphthol oder 3,4,6-Tri-chlorbenzolazo- α -naphthol verwenden wird, wenn es sich um den möglichst empfindlichen Nachweis des Magnesiums handelt.

Tabelle 3. Umschlagsintervalle.

Farbe	Farbstoffgruppe							
	I	II	III	IV	V	VII	VIII	IX
gelbgrün							CH ₃	
gelb								
hellorange								
orange								
rotorange								IXa IXb
rot								
tiefrot								
rosapurpur		IIa IIb						
rotviolett								
violett								
blau								
stahlblau								
grünblau								
grün								

Tabelle 4. Verdünnungsgrenzen bezogen auf 0,1 μ g Mg.

Farbstoffgruppe	I	IIa	IIb	III	IV	V	VII	VIII		IXa	IXb
3,4,6-Chlor: 1:417 000	1: 50 000	1:417 000	1: 57 700	1: 66 000	1: 71 200	1: 30 000	1:400 000	o	CH ₃ m	p	
2,4,6-Brom: 1:83 000	1: 50 000	1:417 000	1: 57 700	1: 66 000	1: 71 200	1: 30 000	1:400 000	o	1:55 600	1:200 000	1:114 000
											1:153 000

Für andere Zwecke mit weniger weitgehenden Ansprüchen — wie z. B. für die Anwendung im qualitativen analytischen Praktikum — eignen sich wohl wegen ihrer nicht so hohen Empfindlichkeit am besten *o*- und *p*-Tolylazo- α -naphthol und *p*-Sulfoxy- und *p*-Carboxybenzolazo- α -naphthol.

Zusammenfassung.

Es wurden weitere Azofarbstoffe in bezug auf ihre Eignung zum Magnesiumnachweis untersucht. Man erreichte eine Identifizierungsgrenze von $0,1 \mu\text{g Mg}$ und eine Grenze der Verdünnung von $1 : 1500000$. Wahrscheinlich ist eine bestimmte Molekülstruktur für den Farbumschlag verantwortlich.

Literatur.

¹ FEIGL, F.: Spot Tests. — ² GAGLIARDI, E., und M. THEIS: Diese Z. **144**, 113 (1955). — ³ KUHLEBERG, L.: Ž obšč. Chim. (J. allgem. Chem.) [Russisch] **8**, 707, 1132 (1938); durch Chem. Zbl. **1939**, I, 2166.

Dr. E. GAGLIARDI, Institut für anorg. und analyt. Chemie
der Universität Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Tetrahydrofuran in wäßrigen Lösungen.

Von

HERMANN SPECKER und KARL KÖHLE.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. Oktober 1954.)

Tetrahydrofuran ist in der organischen Chemie ein seit Jahren bekanntes Lösungsmittel. In die anorganisch-analytische Chemie wurde es erst vor kurzer Zeit als vorzügliches Extraktionsmittel für Eisen(III)-thiocyanat eingeführt¹. Die Anwendbarkeit dieses nichtwäßrigen Lösungsmittels ist aber keineswegs auf Eisen(III)-thiocyanat beschränkt. So lösen sich z. B. die Chloride von Kupfer(II), Zink, Chrom(III), Mangan(II), Kobalt(II) und Eisen(III), ferner Kobalt(II)-nitrat, Kupfer(II)-thiocyanat u. a. leicht darin auf. Auch manche Oxyde (z. B. Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd) lösen sich in Gegenwart von Thiocyanat-Ionen in Tetrahydrofuran. Damit sind der anorganisch-präparativen sowie der analytischen Chemie neue Möglichkeiten erschlossen. Die oben genannten Beobachtungen werden zur Zeit von uns im Hinblick auf analytische Anwendungen und auf bisher unbekannte Komplex- bzw. Additionsverbindungen untersucht. Im Zusammenhang damit haben wir die nachfolgend beschriebene, allgemein brauchbare Methode zur Bestimmung kleiner Tetrahydrofurangehalte in wäßrigen Lösungen ausgearbeitet. Nach unserem Wissen ist bisher noch kein solches Verfahren bekannt.

Die Methode beruht auf der Abtrennung reiner Tetrahydrofuran-Wassergemische durch Destillation. Im Destillat wird der Volumenanteil Tetrahydrofuran durch Wägung und Messung der Brechungszahl bestimmt. Man kann so auf die — besonders bei kleinem Destillatvolumen — umständliche Dichtebestimmung verzichten. Die Wägung und Refraktionsmessung lassen sich gerade mit kleinen Flüssigkeitsmengen rasch und zuverlässig ausführen.

Tetrahydrofuran und Wasser bilden ein azeotropes Gemisch mit dem Siedepunkt 64°C ; es enthält 93,8 Vol-% Tetrahydrofuran. Bei Steigerung der Siedetemperatur bis 100°C geht das Tetrahydrofuran quantitativ über. Die Brechungszahl des Destillates n_D^{20} ergibt an Hand einer Eichkurve das Volumenverhältnis P Tetrahydrofuran/Wasser (Abb. 1). Daraus kann man das Tetrahydrofuranvolumen berechnen, wenn man das Gesamtvolumen des Destillates kennt. Dieses erhält man aus dem Gewicht G und der Dichte. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Volumina von Tetrahydrofuran-Wassergemischen nicht additiv aus dem Volumen der reinen Komponenten zusammensetzen. Man darf wegen der Volumenkontraktion nicht mit der wahren Dichte (D_{eff}) des Gemisches rechnen (Abb. 2, Kurve A), muß vielmehr additive Dichtewerte (D_{add}) (Kurve B) einsetzen, die man durch lineare Interpolation zwischen den Dichten der reinen Komponenten erhält. Nunmehr ergibt sich für den im Destillat enthaltenen Volumenanteil Tetrahydrofuran folgender Ausdruck:

$$V_{\text{THF}} = \frac{G \cdot P}{D_{\text{add}} \cdot 100}.$$

Noch einfacher und schneller lassen sich die Meßergebnisse auswerten, wenn man die Werte des Faktors

$$F = \frac{P}{D_{\text{add}} \cdot 100}$$

gegen die Brechungszahl aufträgt (Abb. 3, S. 274). Der zur jeweiligen Brechungs-

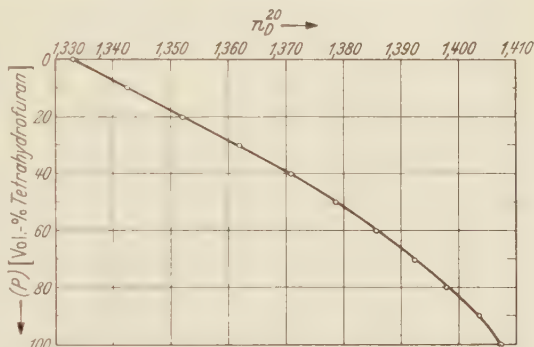


Abb. 1. Brechungszahlen des Systems Tetrahydrofuran-Wasser ($T = 20^{\circ}\text{C}$).

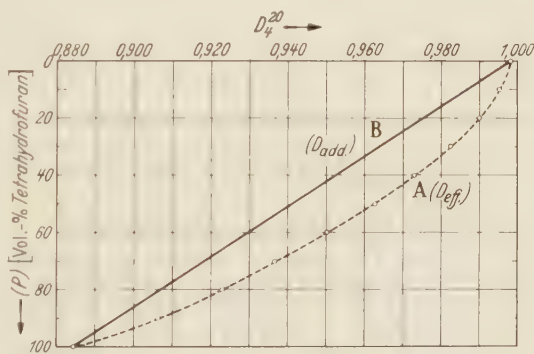


Abb. 2. Dichten des Systems Tetrahydrofuran-Wasser ($T = 20^{\circ}\text{C}$).

zahl n_D^{20} gehörige Wert von F ergibt, mit dem Destillatgewicht G multipliziert, unmittelbar die gesuchte Menge Tetrahydrofuran. Dazu ein Bestimmungsbeispiel:

Vorgelegt: 5,000 ml Tetrahydrofuran + 45,00 ml Wasser.

$$\begin{aligned} n_D^{20} &= 1,3954 & F &= 0,825 \\ G &= 6,0350 \text{ g} \\ V_{THF} &= 6,035 \cdot 0,825 = 4,979 \text{ ml} \\ \therefore V &= - 0,021 \text{ ml} = - 0,42\% \end{aligned}$$

Eine Anzahl von Meßergebnissen ist in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Wie aus der Tab. 1 zu ersehen ist, können noch 0,2% Tetrahydro-

furan (0,1 ml in 50 ml Lösung) zufriedenstellend bestimmt werden. Der systematische Fehler beträgt etwa -2% . Er beruht wahrscheinlich auf der Flüchtigkeit des Tetrahydrofurans. Mineralsäuren, mit Ausnahme der Halogenwasserstoff- und Pseudohalogenwasserstoffsäuren, stören die Bestimmung nicht. Der Einfluß der stö-

renden Säuren kann sowohl durch Neutralisation als auch durch Fällung ihrer Anionen mit Silbernitrat ausgeschaltet werden (Tab. 2).

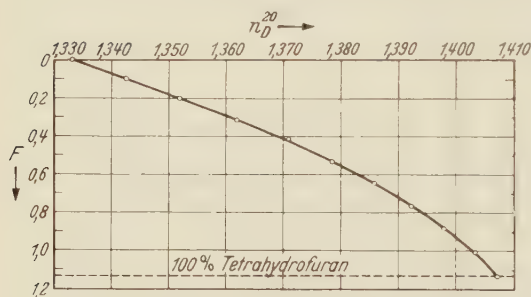


Abb. 3. Eichkurve zur Bestimmung des Faktors F (Volumenanteil Tetrahydrofuran je g Destillat) aus der Brechungszahl n_D^{20} .

Tabelle 1.

Nr.	Tetrahydrofuran			G (g)	F	Ergebnisse		
	Menge (ml)	% des Ges.-Vol (50 ml)	n_D^{20}			gefunden Vol: (ml)	Verlust:	
							(ml)	(%)
1	5,0	10	1,3954	6,0350	0,825	4,9789	0,0211	0,42
2	2,5	5	1,3614	8,0239	0,310	2,4874	0,0126	0,52
3	1,0	2	1,3741	2,0978	0,465	0,9755	0,0245	2,45
4	0,5	1	1,3580	1,8128	0,273	0,4949	0,0051	1,02
5	0,2	0,4	1,3423	1,8970	0,103	0,1954	0,0046	2,30
6	0,1	0,2	1,3360	3,2433	0,030	0,0973	0,0027	2,70
7	0,05	0,1	1,3350	2,0312	0,020	0,0406	0,0097	18,30

Wie wir in orientierenden Versuchen feststellten, läßt sich die Methode auch auf andere, mit Wasser mischbare Äther (1,4-Dioxan) anwenden.

Tabelle 2.

Nr.	Tetrahydrofuran % des Ges.-Vol (50 ml)	2 n H ₂ SO ₄ (ml)	2 n NaOH (ml)	NH ₄ CHS (50% ige Lsg.) (ml)	Ergebnis Verlust in %	Bemerkungen
1	10	—	—	—	0,40	
2	10	10	—	—	0,52	Destillat neutral
3	10	45	—	—	0,71	
4	10	—	20	—	1,03	
5	10	10	10	—	1,32	
6	10	—	—	10	0,06	
7	10	—	—	45	0,03	
8	10	15	—	10	3,45	
9	10	10	—	2	2,57	
10	10	10	—	2	1,29	SCN- durch AgNO ₃ gefällt und Säure neutralisiert
11	10	10	—	2	0,82	
12	10	15	—	10	1,14	

Experimentelles.

Das Tetrahydrofuran wurde aus einem Volumen von jeweils 50 ml innerhalb von 15 min über eine 25 cm lange VIGREUX-Kolonne quantitativ in eine trockene, gewogene und mit Eis-Kochsalzmischung gekühlte Vorlage destilliert. Ohne VIGREUX-Kolonne erhält man ein großes, viel Wasser enthaltendes, Destillatvolumen. Die Dichten wurden in einem Pyknometer bei 20 °C im Ultrathermostaten bestimmt und die Brechungszahlen mit einem ABBE-Refraktometer mit heizbaren Prismen bei 20 °C gemessen. Für die reinen Komponenten erhielten wir die Werte:

Tetrahydrofuran: $D_4^{20} = 0,8844$; $n_D^{20} = 1,4073$

Wasser: $D_4^{20} = 0,9983$; $n_D^{20} = 1,3331$.

Mit einer Mikrodestillationsapparatur lassen sich noch erheblich kleinere Tetrahydrofuranmengen bestimmen.

Literatur.

¹ SPECKER, H., u. H. HARTKAMP: Diese Z. **140**, 353 (1953).

Privatdozent Dr. HERMANN SPECKER, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

Die komplexometrische Bestimmung des Kupfers in saurer und ammoniakalischer Lösung unter Verwendung von Chromazurol S als Indicator.

Von

M. THEIS.

(Eingegangen am 27. Oktober 1954.)

Die komplexometrische Kupferbestimmung erfolgt bisher in ammoniakalischer Lösung mit Murexid als Indicator¹. Bei dieser Titration stören vor allem die Erdalkalimetalle. Man hilft sich, indem man entweder das Kupfer von vornherein von den Erdalkalien trennt, oder

indem man zunächst durch direkte Titration die Gesamtmenge an Kupfer und Erdalkalien feststellt, dann das Kupfer mit Cyanid maskiert und mit Hilfe einer neuen Titration die Erdalkalien allein ermittelt. Kupfer ergibt sich aus der Differenz. Ein Titrationsverfahren, das durch Erdalkalien nicht beeinträchtigt wird, muß offenbar von Vorteil sein.

In einer vorangegangenen Arbeit wurde über erfolgreiche Versuche berichtet, Chromazurol S als Indicator bei der komplexometrischen Aluminiumbestimmung anzuwenden². Kupfer gibt mit Chromazurol S ebenso wie Aluminium einen tief gefärbten Metallack. Die Kupferverbindung ist in schwach saurer Lösung (p_H 6—6,5) blau, in schwach alkalischer Lösung (p_H 8—10) rotviolett. Bei Zugabe der äquivalenten Komplexlösung tritt ein deutlicher Farbumschlag in leuchtendes Grün ein. Es schien daher aussichtsvoll, Chromazurol S als Indicator bei der komplexometrischen Kupferbestimmung anzuwenden. Die Möglichkeit, in schwach saurer Lösung zu titrieren, konnte für die praktische Anwendung des Verfahrens von Bedeutung sein, weil die Erdalkalimetalle in schwach saurer Lösung mit Chromazurol nicht reagieren.

I. Die Bestimmung in schwach saurer Lösung.

In natriumacetathaltiger Lösung (p_H 6—6,5) gibt Chromazurol S mit wenig Kupfer eine blauviolette, mit mehr Kupfer eine königsblaue Färbung. Der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt in leuchtendes Grün erfolgt in 0,05 m Lösung recht scharf. Bei der Titration mit schwächerer Komplexlösung ist die Farbänderung dagegen schleppend.

Benötigte Reagenzien. 0,05 m Komplexon III-Lösung (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure), 2 m Natriumacetatlösung, 0,4%ige wäßrige Lösung von Chromazurol S (Firma Geigy). Der Gehalt der verwendeten Kupfernitratlösung wurde durch Bestimmung des Kupfers als Oxyd sowie maßanalytisch mit Komplexon gegen Murexid bestimmt.

Arbeitsvorschrift. Zu der schwach sauren Kupferlösung werden 3—5 ml 2 m Natriumacetatlösung zugegeben, so daß ein p_H -Wert von etwa 6—6,5 erreicht wird (Indicatorpapier Riedel-De Haen). Man gibt dann 5 Tropfen der 0,4%igen Chromazurol S-Lösung zu, verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 150 ml; 25 mg Cu und titriert mit 0,05 m Komplexonlösung bis zum Umschlag der Farbe nach leuchtend grün.

Tab 1 zeigt die Titrationsergebnisse.

Tabelle 1.

mg Cu geg.	mg Cu gef.	Δ mg
6,38	6,28	— 0,10
15,95	15,90	— 0,05
9,57	9,50	— 0,07
15,95	16,02	+ 0,07
3,19	3,11	— 0,08
31,90	31,85	— 0,05
63,80	63,40	— 0,40

Bis auf den letzten Versuch stimmen die erhaltenen Werte mit den Sollwerten gut überein. Bei der großen Kupferkonzentration in dem letzten Versuch geht die Farbe zu Ende der Titration in ein bläulich-grünes Grün über, so daß der Äquivalenzpunkt nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen ist. Man wird also bei Kupferbestimmungen zweckmäßig nicht über die Konzentration von etwa 25 mg Cu je 150 ml Lösung hinausgehen.

Die Kupferbestimmung in schwach saurer Lösung wird durch die Erdalkalimetalle nicht beeinflusst, dagegen stören Al, Zn, Cd, Pb, Co und Fe^{III}. In Anwesenheit von Cd, Co oder Zn erscheint am Ende der Titration die violette Farbe der Farblacke der genannten Metalle. Der Farbumschlag ist dann so schwer zu erkennen, daß eine Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Cd, Cd oder Zn nicht möglich ist. Es wurde versucht, die durch Blei verursachte Störung mit Hilfe von Weinsäure als Komplexbildner zu beseitigen. In Anwesenheit von Tartrat-Ion unterbleibt aber auch die Farblackbildung mit Kupfer.

Dagegen gelingt es, Eisen(III) und Aluminium mit Natriumfluorid zu maskieren, so daß Kupfer in Anwesenheit dieser Metalle bestimmt werden kann.

Man versetzt die zu untersuchende Lösung je nach der Menge Eisen und Aluminium mit einer größeren oder kleineren Anzahl Spatelspitzen Natriumfluorid (p. a.), darauf mit 3–5 ml der Natriumacetatlösung sowie 5 Tropfen der Lösung des Indicators. Die Titration erfolgt wie oben beschrieben.

Aus der folgenden Tab. 2 sind die Werte ersichtlich, die für die Bestimmung des Kupfers in Anwesenheit von Eisen und Aluminium (sowie Mn und Ti) erhalten wurden:

Tabelle 2.

mg Cu geg.	mg Cu gef.	Δ mg	Zusatz anderer Metalle
9,57	9,51	— 0,06	wenig Fe
15,95	15,88	— 0,07	sehr wenig Fe
6,38	6,32	— 0,06	sehr viel Fe
9,57	9,57	0	wenig Al
12,74	12,70	— 0,04	sehr viel Al
9,57	9,55	— 0,02	Al, Mn u. Ti
19,13	19,23	+ 0,10	Al, Fe, Mn u. Ti

II. Die Bestimmung in ammoniakalischer Lösung.

Die Kupferbestimmung in ammoniakalischem Milieu kann nach folgender Vorschrift erfolgen:

Man gibt zu der Lösung 10 ml 25% ige Ammoniaklösung und 5 Tropfen der 0,4% igen wäßrigen Lösung von Chromazurol S. Mit der Komplexon III-Lösung wird auf leuchtend grün titriert.

Tab. 3 enthält die Werte für die Beleganalysen.

Tabelle 3.

mg Cu geg.	mg Cu gef.	Δ mg
12,74	12,60	— 0,14
6,38	6,36	— 0,02
22,33	22,30	— 0,03
31,90	31,90	0
25,50	25,60	+ 0,10
3,19	3,20	+ 0,01

Bei der Bestimmung in ammoniakalischer Lösung stören außer Zn, Co, Cd, Ni auch die Erdalkalimetalle. In Anwesenheit von Cd, Ni und den Erdalkalimetallen läßt sich aber eine Summenbestimmung durchführen. Pb stört in jedem Falle: die Maskierung mit Weinsäure ist unmöglich, da Tartrat auch im alkalischen Gebiet die Farbblackbildung des Kupfers verhindert.

Zusammenfassung.

Kupfer kann unter Verwendung von Chromazurol S als Indicator in schwach saurer oder schwach ammoniakalischer Lösung komplexometrisch bestimmt werden. In schwach saurer Lösung beeinträchtigen die Erdalkalimetalle die Bestimmung nicht, durch Eisen(III) oder Aluminium verursachte Störungen können durch Zugabe von Natriumfluorid ausgeschaltet werden. Der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt ist, wenn mit nicht zu konzentrierten Kupferlösungen gearbeitet wird, recht gut zu sehen.

Literatur.

- ¹ SIEGFRIED, B., A.-G. Zofingen (Schweiz). Druckschrift über Komplexone. —
² THEIS, M.: Diese Z. **144**, 106 (1955).

M. THEIS, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur. J.-A. GAUTIER: *Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse Bromatologique*. Zweite Serie. 108 Seiten mit Abbildungen und 3 Tafeln, davon einer in Farben. Verlag Masson & Co., Paris 1954. Preis 900 fr.

Die vorliegende zweite Serie der Veröffentlichungsreihe¹ enthält folgende Beiträge: M. GUILLOT, *Bedingungen der Anwendung der Colorimetrie in der analytischen Chemie* (Beschreibung der wichtigsten Typen der Apparate und Arbeitsweisen. Für Einzeluntersuchungen ist ein einfacher Apparat den modernen Geräten vor-

¹ Erste Serie, vgl. diese Z. **141**, 118 (1954).

zuziehen, die wiederum bei Serienanalysen genauere Werte in kurzer Zeit liefern). Y. RAOUL, *Schwierigkeiten bei der Bestimmung einiger Vitamine in Nahrungsmitteln* (berücksichtigt werden die Vitamine A, D, PP, B₆, B₁₂ und die Pantothensäure). F. PERRET, *Die Kontrolle der Nahrungsmittelkonserven* (Untersuchung der Konservendosen, sowie der Milch-, Fleisch-, Fisch-, Gemüse- und Fruchtkonserven). J. RENAULT, *Die quaternären Ammoniumverbindungen als Konservierungsmittel für Nahrungsmittel. Kritik ihrer Anwendung und ihres Nachweises* (Übersicht über die Verbindungen, antiseptische Aktivität, Toxizität, Nachweis der langkettigen Verbindungen in den Nahrungsmitteln, Nachweis und Bestimmung in den Konservierungsmitteln). M. GUGOZ, *Methoden der Beurteilung von Milchkonserven* (Vortrag). S. STOLL, *Die chromatographischen Methoden im Dienste der Lebensmittelchemie. Einige besondere Fälle ihrer Anwendung in der Lebensmitteluntersuchung* (Zucker, Aminosäuren, Fettsäuren, künstliche Farbstoffe, aromatische Substanzen, natürliche Farbstoffe). A. KURTENACKER.

Die Polarographie in der Lebensmittelchemie. Im dem Bestreben, die Vorzüge der Polarographie stärker auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie zur Geltung zu bringen, hat H. W. ARDELT¹ in einer I. Mitteilung über die Grundlagen der Polarographie, die übliche apparative Anordnung und die erzielbare Genauigkeit berichtet und auch kurz auf das Prinzip der Polarometrie und der Amperometrie hingewiesen.

K. CRUSE.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Benzaldehyd und Vanillin in Lebensmitteln schlagen H. BÖHME und O. WINKLER² die *photometrische Bestimmung der 2,4-Dinitrophenylhydrazon in alkalischen Milieu* vor. Die Farbintensität von Benzaldehyd wird bei 460 m μ (Filter S 47), die von Vanillin bei 480 m μ (Filter S 50) im Stufenphotometer gemessen. Die photometrische Bestimmung hat gegenüber anderen Bestimmungsmethoden den Vorteil, wesentlich empfindlicher zu sein; sie gestattet daher die Erfassung geringer Mengen der Aldehyde. Die Verf. geben Arbeitsvorschriften für die Bestimmung von Benzaldehyd und Vanillin sowohl in wäßrigen Lösungen als auch in Lebensmitteln wie Mandeln und Marzipan an. Die Bestimmung von Vanillin in Puddingpulver führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da Vanillin infolge des Stärkegehaltes dieser Proben nicht quantitativ erfaßt werden konnte. Außerdem beschreiben Verf. eine maßanalytische Bestimmung von Vanillin in Vanillinzucker, die auf der Bildung eines Oxims nach Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid und der titrimetrischen Bestimmung der äquivalenten freiwerdenden Säuremenge mit Hilfe eines Mischindicators aus Methylorange und Indigocarmin beruht³.

DORIS HEILIGMANN.

Farbstoffe in Lebensmitteln. Über den *papierchromatographischen Nachweis und die Trennung von wasserlöslichen Teerfarbstoffen in Lebensmitteln* berichten H. THALER und G. SOMMER¹. Zur Untersuchung kamen etwa 80 Farbstoffe, darunter solche, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Färbung von Lebensmitteln vorgeschlagen wurden. Die bei der Papierchromatographie allgemein angewandten Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol, Säuren, Butanol und Gemische dieser Lösungsmittel erwiesen sich bei dem Nachweis von wasserlöslichen Teerfarbstoffen als nicht brauchbar, da die hierbei erhaltenen R_F-Werte sich nur wenig

¹ Pharmazie **9**, 190–193 (1954). Inst. Ernährungs-Forsch., Potsdam-Rehbrücke.

² Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. **99**, 22–27 (1954). Univ. Marburg/Lahn.

³ Vgl. MALTBY, J. G., and G. R. PRIMAVESI, *Analyst* (London) **74**, 498 (1949); vgl. diese Z. **131**, 295 (1950).

⁴ Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. **97**, 345–365 (1953). Deutsche Forsch.-Anst. f. Lebensmittelchem., München.

unterscheiden. Eine größere Differenz der R_f -Werte konnte dagegen mit alkalischen Lösungsmitteln (wäßrige Lösungen von Natriumhydroxyd oder Ammoniak) erhalten werden. Um ein störendes Quellen des Papiers durch Alkalien zu vermeiden, wurde Ammoniak vorgezogen. Die R_f -Werte sind vom pH-Wert der Lösung und von der Art der Pufferlösung sowie von ihrer Salzkonzentration abhängig. Bei steigendem pH-Wert, d. h. zunehmender Alkalikonzentration tritt eine Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit ein. Nach Zusatz von Salzlösungen einer bestimmten Konzentration (1%ige wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Trinatriumcitrat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat) konnten Verf. eine Verringerung des R_f -Wertes beobachten. Bei höheren Konzentrationen (schon bei 2%) werden die Farbflecken infolge Aussalzsorption am Startpunkt zurückgehalten¹. Durch Kombination dieser Aussalzsorption mit dem Alkalieffekt konnte eine ausreichende Trennung der Farbstoffe und eine normale Fleckenbildung erzielt werden. Dadurch wurde auch eine Trennung von konstitutionell sehr verwandten Stoffen (wie Echtröt E und Azorubin S) einwandfrei möglich, die durch alleinige Anwendung von Alkali nicht erreicht werden konnte. Bei Verunreinigung der Farbstoffe durch Nebenprodukte treten im Chromatogramm Nebenzonen auf. - *Arbeitsvorschrift:* Man arbeitet mit Schleicher und Schüll-Papier Nr. 2043b nach der aufsteigenden Methode. Als Standardfließmittel kommt zur Anwendung: 2,0 g tertiäres Natriumcitrat (DAB-Erg. B 6) in 100 ml 5%igem Ammoniak gelöst. Da die Konzentration des Lösungsmittels an Ammoniak merklich abnimmt, sollte von Zeit zu Zeit ein Kontrollchromatogramm mit einer Lösung von je 0,25 g Echtröt und Azorubin S in 100 ml Wasser angefertigt werden. Das Lösungsmittel ist, solange die beiden Farbstoffe getrennt werden, gebrauchsfähig. 1 Tr. (0,03 ml entsprechen 75 µg Substanz) einer 0,25%igen Farbstofflösung wird aufgetragen und vollständig eingetrocknet. Zur Identifizierung ist es zweckmäßig, 0,1%ige Vergleichslösungen mitlaufen zu lassen. Außerdem kann das Verhalten im UV-Licht zur näheren Charakterisierung dienen. Da dieses Verhalten pH-abhängig ist, wird ein Tüpfeln mit Säure oder Lauge empfohlen. Zu beachten ist, daß sich die Trennung von Echthgelb und Orange GGN bzw. Gelborange S nur durch Verwendung einer 1%igen Lösung von tertiärem Natriumcitrat ermöglichen läßt. Bei farbstoffhaltigen Extrakten aus Lebensmitteln, die noch Mineralstoffe, Eiweiß, Kohlenhydrate, organ. Säuren und andere Substanzen enthalten (schon 0,1—1% wirken störend), muß der Farbstoff isoliert werden, da man durch diese Fremdstoffe eine Änderung des R_f -Wertes oder eine Verformung der Farbstoffflecken erhält². Liegen die R_f -Werte des Farbstoffes und des störenden Stoffes eng beieinander, dann tritt eine V-förmige Verformung der Farbstoffflecken auf. Verf. empfehlen daher eine Reinigung des Farbstoffrohextraktes³. Da eine Entfernung der störenden Stoffe, sei es durch Fällung oder durch Trennung in der Adsorptionssäule, oder durch 2dimensionale Chromatographie, oder durch Ausschütteln mit Amylalkohol nicht zum Ziel führt, wird das Auffärben auf Wolle empfohlen. Bei Anwesenheit von größeren Eiweißmengen im Rohextrakt wird die Adsorption des Farbstoffes verhindert, in diesem Falle muß der Farbstoff mit Amylalkohol isoliert und dann in wäßriger Lösung auf Wolle aufgefärbt werden. Störungen durch Naturfarbstoffe konnten bei dieser Ausfärbmethode nicht beobachtet werden. Es werden noch ausführliche Arbeitsvorschriften zum Nachweis von Teerfarbstoffen in einer Reihe von Lebensmitteln wie Teigwaren, Gebäck, Puddingpulver, Gelatinepräparate, Marmelade, Zuckerwaren und fetthaltigen Lebensmitteln gegeben. DORIS HEILIGMANN.

¹ TISELIUS, A.: Nobelvortrag in Stockholm am 13. 12. 1948; vgl. Naturwissenschaften **37**, 25 (1950).

² THALER, H., und G. SOMMER: Z. Unters. Lebensmittel **97**, 441 (1953).

³ Vgl. BARILE, G., A. M. STEIN u. E. PASCUCCI: Ind. ital. **1952**, Nr. 5—6.

Papierelektrophorese von Nahrungsmittelfarben. I. MORI und M. KIMURA¹ berichten über die Abhängigkeit der Wanderwege von Nahrungsmittelfarben im Elektropherogramm von den Bedingungen der Elektrophorese. Das Ergebnis enthält die Tab. 1. Eine systematische Prüfung verschiedener Toyo-Filterpapiere ergab in 5 n Essigsäure die in Tab. 2 angeführten und deutlich von der Papiersorte abhängigen Wanderwege. Sie sind auch von der angelegten Spannung abhängig, wie Abb. 1 zeigt, zu der jedoch nähere Angaben leider aus der Zusammenfassung der Arbeit nicht erkennbar sind.

Abb. 1. Abhängigkeit der Wanderwege von der angelegten Spannung nach MORI und KIMURA.

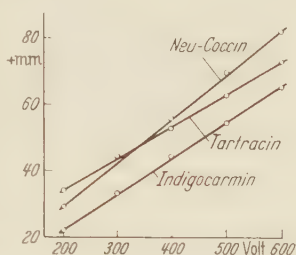


Tabelle 1. Wanderwege von Nahrungsmittelfarben.

in Lösung	I	II	III	IV	V
Säuregrün . . .	+ 13 ^a , (+ 62) ^b	—	+ 12 ^a , (+ 76) ^a	—	—
Amaranth . . .	+ 38	+ 30, (+ 71)	+ 23 ^a , + 60 ^b	+ 80	+ 21
Auramin, konz. .	— 49	— 30	— 24	— 18	+ 5
Bismarkbraun .	— 60	— 10	— 3	0	—
Diamantgrün . .	— 36, (— 59)	— 16, (— 38)	— 6	— 3 ^c	—
Eosin	+ 4	0	+ 21	+ 22, (+ 38)	—
Fluorescein . . .	+ 12	— 8	+ 46	+ 74	—
Guineagrün . . .	+ 26	+ 16	+ 25	+ 24	+ 13
Indigocarmin . .	+ 54	+ 49	+ 48, + 75 ^c	+ 60	+ 14
Hämatoxylin . .	+ 5	—	0	—	—
Lichtgrün . . .	+ 49	+ 41	+ 70	+ 74	—
Lichtgrün SF					
gelbl.	+ 33	—	+ 55	—	—
Malachitgrün . .	— 42	— 27	— 10	0	—
Naphtholgrün . .	+ 23	+ 21	+ 28	+ 28	—
Neu Coccin . . .	+ 73	+ 82	+ 90	+ 81	+ 54
Patentblau . . .	+ 27	—	+ 20	—	—
Patentblau					
A. O. O. . . .	+ 29	—	+ 33	—	—
Phloxin	0	—	33	—	—
Rhodamin 6 G . .	— 35	— 21	— 13	+ 8	—
Solarreinblau					
XX	— 15	— 10	+ 20	+ 18	—
Tartracin	+ 72	+ 80	+ 85	—	+ 43
Toluidinblau . .	— 36	—	— 3	—	—
Wollblau SB					
konz.	+ 65	+ 57	+ 50	+ 4, (+ 53) ^c	—
G-Säure ^d	+ 78	—	—	—	+ 21
H-Säure ^d	+ 51	—	—	—	+ 19
R-Säure ^d	+ 93	—	—	—	+ 23

a) Blauer Fleck, b) gelber Fleck, c) kleiner Fleck, d) 2 Std, (...) Fluoreszenz, (alles auf Toyo Filterpapier Nr. 50).

¹ J. pharmac. Soc. Japan **74**, 179–181 (1954). (Nach engl. Zus.fass. refer.) [Japanisch]. College Pharm., Kobe (Japan).

Elektrophoresebedingungen.

	Elektrolytlösung	V	mA/cm	Std
I	30%ige Essigsäure	700	0,5	4
II	10%ige Essigsäure	700	0,6	1
III	1%ige Boraxlösung	500	1,0	4
IV	0,1%ige Ammoniaklösung	700	0,4	1
V	5%ige Natriumhydrogencarbonatlösung	200	2,5	4

Tabelle 2. *Wanderwege in 5n Essigsäurelösung in Abhängigkeit von der Papierqualität*

a) bei qualitativer Analyse

Toyo Filterpapier Nr. →	1	2	4	26	27	50	52	131
Tartracin (650 V, 0,3 mA/cm)	+70	+63	+39	+78	+85	+73	+71	+65
Pelleterin (750 V, 0,4 mA/cm)	—	—66	—53	—	—	—74	—73	—72

b) bei quantitativer Analyse

Toyo Filterpapier Nr. →	3	5A	5B	5C	6	7
Tartracin (650 V, 0,3 mA/cm)	+70	+77	+75	+62	+66	+72
Pelleterin (750 V, 0,4 mA/cm)	—95	—98	—92	—88	—93	—100

K. CRUSE.

Zur *Chromatographie von Farbstoffen* benutzen M. POTTERAT und M. MOTTIER¹ an Stelle von Papier dünne Schichten von Aluminiumoxyd auf Glasplatten. Die ursprünglich² von den Verf. angewandte Ringchromatographie wurde verlassen, weil die am schnellsten wandernden Farbstoffe infolge zu starker Verdünnung auf den äußersten Kreisen oft nicht mehr sichtbar sind. Zur Linearchromatographie trägt man auf rechteckige Glasplatten (z. B. alte, von der Gelatineschicht befreite Photoplatten) in etwa 0,5 mm hoher Schicht bei 300—500° C aktiviertes Aluminiumoxyd auf (Glasschaber mit 0,5 mm überhöhten Ecken), tropft 1 cm von einer Randseite die zu untersuchende und daneben in Abständen von 1,5 cm Lösungen bekannter Farbstoffe auf, trocknet, stellt die Platte im Winkel von 15—20° geneigt mit dieser Kante in eine mit etwas Entwicklerflüssigkeit (Wasser, Äthanol und n-Butanol in wechselnden Verhältnissen) gefüllte PETRI-Schale, welche selbst etwa 5° geneigt ist, damit sich die Flüssigkeit an der eintauchenden Kante der Platte sammelt, und setzt den Deckel auf die PETRI-Schale. In 25—30 min steigt gewöhnlich die Entwicklerlösung bis zum oberen Rand der Platte. Nach dem Entwickeln und Trocknen kann man entweder dort, wo Farbstoffe sitzen, das Pulver abheben, um daraus die Farbstoffe zu eluieren, oder man kann das Chromatogramm durch Aufsprühen von geschmolzenem Paraffin oder von alkoholischer Cetylalkohollösung und Verdunsten des Lösungsmittels fixieren. Das Verfahren eignet sich auch zur 2dimensionalen Chromatographie. Statt die Farbstofflösung unmittelbar auf die Platte aufzutragen, kann man sie erst in Aluminiumoxydpulver aufsaugen lassen und Teile des gut durchmischten Pulvers auftragen. Von den meisten Farbstoffen sind noch 0,1 µg gut nachweisbar.

F. NEUMANN.

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 44, 192—200 (1953) Bern (Schweiz).² POTTERAT, M., und M. MOTTIER: Trav. Chim. Alim. [Mitt. Geb. Leb. Hyg. (Bern)] 43, 118 (1952).

Zur Bestimmung der Dehydracetsäure in Obstsaften benutzen E. KEVEI und A. INCZÉDY¹ die Bildung des roten Kaliumsalzes von Di-o-oxybenzalaceton, welches bei der Behandlung von Dehydracetsäure mit konz. Kalilauge und Salicylaldehyd aus dem gebildeten Aceton entsteht. 10 ml des Obstsaftes werden mit 2,5 ml 25%iger Schwefelsäure angesäuert und in einem Scheidetrichter dreimal mit je 30 ml aldehyd- und acetonfreiem Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird durch ein trockenes Filter filtriert und auf 100 ml ergänzt. Da Obstsaft auch Aldehyde enthalten und diese mit Salicylaldehyd ebenfalls eine Rotfärbung verursachen, werden zur Bestimmung der gesamten Menge der Dehydracetsäure und der Aldehyde 2–5 ml der ätherischen Lösung in einer graduerten Eprouvette im Wasserbad unterhalb 50 °C verdampft, der Rückstand wird mit 1 ml Wasser, 0,5 ml Salicylaldehydlösung (10 ml frisch destillierter farbloser Salicylaldehyd in 40 ml 96%igem Alkohol) und 1 ml 63,5%iger Kalilauge vermischt, 25 min in einem siedenden Wasserbad erwärmt, mit Wasser nicht ganz auf 10 ml ergänzt und 30 min an dunklem Ort stehen gelassen. Nach Auffüllen auf 10 ml wird die Extinktion mit dem Filter S 53 im PULFICH-Photometer bestimmt. Zur Ermittlung der Aldehydmenge werden 50 ml mit CaCO₃ neutralisierter Obstsaft einer Dampfdestillation unterworfen und vom Destillat die ersten 50 ml nach Versetzen mit 1 ml Salicylaldehydlösung photometriert. Die Menge des Aldehyds wird vom Ergebnis der ersten Photometrierung abgezogen. Bei einem Gehalt von 0,5–0,02% Dehydracetsäure ist die Genauigkeit etwa ± 5%. Eine Eichkurve wird mit dreimal unkristallisierter Dehydracetsäure aufgenommen.

J. PLANK.

Zur Glycerinbestimmung in Mosten und Likören oxydieren E. PEYNAUD und Y. CHARPENTIER² das Glycerin mit Perjodsäure zu Formaldehyd und messen diesen als roten Komplex mit Chromotropsäure. *Ausführung.* Vor der Bestimmung sind die Proben soweit zu verdünnen, daß der Zuckergehalt etwa 40 g im Liter beträgt (in der Regel ist etwa 10fach zu verdünnen). 20 ml dieser Lösung werden mit 5 ml Bleiacetatlösung gemischt und zentrifugiert. 5 ml der überstehenden klaren Flüssigkeit pipettiert man in einen 50 ml-Meßkolben, der zur Bindung des Zuckers 4 g gepulvertes Bariumhydroxyd enthält. Man fügt unter Umschütteln absoluten Alkohol zu und füllt damit bis zur Marke auf. Nach 2 Std Wartezeit wird partiell filtriert. Vom klaren Filtrat pipettiert man 1 ml in ein Reagensglas mit einer Marke bei 25 ml und oxydiert mit 1 ml 0,02 n Perjodsäurelösung 15 min bei Raumtemperatur. Der Überschuß des Oxydationsmittels und das entstandene Jod werden durch tropfenweise Zugabe von 0,1%iger schwefliger Säure bis zur Entfärbung beseitigt. Nun fügt man 5 ml Chromotropsäurereagens (siehe unten) zu, erhitzt 40 min im kochenden Wasserbad, füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf und photometriert bei 540 m μ gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve stellt man mit Glycerintestlösung unter den gleichen Bedingungen auf. Der Analysenfehler wird mit 2% angegeben. — Das *Chromotropsäurereagens* besteht aus einer Mischung von 5 ml 5%iger Chromotropsäurelösung und 100 ml konz. Schwefelsäure. Das Reagens ist nach 24 Std gebrauchsfertig, soll vor Licht geschützt aufbewahrt und bald verbraucht werden.

H. POHL.

Über die polarographische Bestimmung der Äpfelsäure in Traubenmost und Wein nach dem Verfahren von K. HENNIG und R. BURKHARDT³ berichten H. GROH-

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 106–108 (1954) [Ungarisch], (m. engl. Zus.fass.). Forsch.-Inst. Konservenind., Budapest.

² Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 85–90 (1954), Station Agron. Oenol., Bordeaux (Frankreich).

³ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **92**, 245 (1951); vgl. diese Z. **135**, 47 (1952).

MANN und E. GILBERT¹. Sie führten vor allem Untersuchungen über den Einfluß von Zucker und Milchsäure auf die Stufenhöhe von in Fumarsäure umgewandelter Äpfelsäure bei der Polarographie in 0,1 n Lithiumchloridlösung durch. Die Ergebnisse von HENNIG und BURKHARDT und der stark störende Einfluß des Zuckergehalts werden im allgemeinen bestätigt gefunden, auch dann, wenn sauerstofffrei, bei unbedingt konstanter Temperatur und im stets gleichen Gesamtvolumen polarographiert wird. Gleiche Mengen reiner Fumarsäure und reiner Äpfelsäure liefern nach Umwandeln in Fumarsäure nicht die gleichen Stufenhöhen, obwohl in beiden Fällen Konzentrationsproportionalität herrscht. Zucker und Milchsäure beeinträchtigen die Überführung der Äpfelsäure in Fumarsäure und stören deshalb sehr. Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure und Glycerin stören nur unwesentlich, Eiweiß und Gerbsäure nur in übergroßen Mengen. Zuverlässige polarographische Analysen gelangen nur bei Milchsäuregehalten unter 1 g im Liter, auch dann wenn die Äpfelsäure über das Bariumsalz abgetrennt wird, da eine vollständige Trennung von Milchsäure hierbei nicht gelingt. — *Arbeitsvorschrift für die Äpfelsäurebestimmung in Mosten und Wein mit 0,5–0,9 g Milchsäure im Liter* (nach der amtlichen Prüfmethode): 20 ml Probe werden mit gesättigter Barytlauge und Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zusatz von 2 Tropfen 2 n Salzsäure, 5 ml 10%iger Bariumchloridlösung und 200 mg Bariumcarbonat wird unter Rühren auf 10 ml eingengt, mit Wasser in ein Zentrifugenglas überführt und auf 20 ml gebracht, rasch abgekühlt und dann mit 95%igem neutralisiertem Alkohol zu 80 ml ergänzt. Nach 1 Std wird zentrifugiert und dreimal mit 20 ml 70%igem neutralisiertem Alkohol nachgewaschen oder durch ein gehärtetes Filter abgesaugt und mit 50 ml 70%igem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird mit 2 n Salzsäure versetzt bis Methylorange nach rot umschlägt, auf dem Wasserbad gelöst und das Barium mit 2 n Schwefelsäure gefällt, zu 100 ml aufgefüllt und filtriert. In dieser Probe wird die Überführung der Äpfelsäure in Fumarsäure in üblicher Weise vorgenommen. K. CRUSE.

Eine Methode zur Schätzung des Äpfelsäuregehaltes von Wein mittels Papierchromatographie wird von P. RIEBÉREAU-GAYON² angegeben. Die Methode beruht darauf, daß die Weine direkt einer aufsteigenden Chromatographie unterworfen werden, wobei man gleichzeitig eine Testlösung (1, 2 und 3 µg Äpfelsäure) mitlaufen läßt. Zur Chromatographie (Durieux-Papier 122 oder Arches 302) dient Propanol-Eucalyptol-98%, ige Ameisensäure (50:50:20) als Lösungsmittel, die man tropfenweise bis zur Trübung mit Wasser versetzt hat. (Die untere wäßrige Schicht nebst Trub wird durch Dekantieren entfernt.) — *Arbeitsweise*. Auf die längere Kante eines der genannten Filtrierpapiere (48 × 17 cm) gibt man 3 cm vom Rand entfernt in einem Abstand von 2 cm mit einer Mikropipette (Einteilung in 2 µl) 1, 2 bzw. 3 µl 1%iger Äpfelsäure als Testlösung und 2, 4, 6, 8, 10 µl von dem zu untersuchenden Wein. Das Papier wird zusammengerollt und in bekannter Weise aufsteigend entwickelt. Als Entwickler dient eine 0,05%ige Bromphenolblaulösung in 96%igem Alkohol, die mit soviel 0,1 n Natronlauge versetzt worden ist, daß sie gerade Purpurfarbe angenommen hat. Die Intensität der gelben Farbflücke, welche der Wein geliefert hat, wird mit derjenigen der Testlösung verglichen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist in den meisten Fällen ausreichend. J. KOCH.

Zur Bestimmung der reduzierenden Zucker in Weinen und Likören beschreibt A. LLACER³ eine Halbmikroausführung der maßanalytischen Methode von FEHLING-

¹ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 185–195 (1954). Pfälz. Landw. Vers.-Stat. und Chem. Unters.-Anst., Speyer/Rh.

² Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 3–9 (1954). Lab. d'Oenologie, Fac. des Sciences, Bordeaux (Frankreich).

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 193–200. Direccion Nacional Quím., Rosario (Argentinien).

CAUSSE-BONNAMS, bei welcher Cu_2O durch Zugabe von Hexacyanoferrat(II) in Lösung gehalten und bei der Titration Methylenblau als Indicator angewandt wird. Bei sorgfältiger Befolgung der Arbeitsvorschrift beträgt der mittlere relative Bestimmungsfehler nur 0,4%. Die zur Entfärbung verwendete Pflanzenkohle adsorbiert etwa 2% des reduzierenden Zuckers je 50 mg Kohle. Der Korrektionsfaktor muß für jede Kohlensorte mit Invertzuckerlösungen bekannten Gehaltes bestimmt werden. — *Ausführung.* Von *Trockenweinen oder Likören mit mehr als 20 Volum-% Alkohol* verwendet man 25 ml unverdünnt für eine Bestimmung. *Süßweine und Liköre* werden zunächst je nach Extraktgehalt verdünnt: Bis zu 30 g Extrakt/Liter im Verhältnis 1 : 1, bis 40 g/l 1 : 2, bis 70 g/l 1 : 5, bis 125 g/l 1 : 10 und bis 300 g/l 1 : 25. Zur Analyse kommen 25 ml der verdünnten oder unverdünnten Lösungen. Man versetzt sie mit der der Acidität entsprechenden Menge n Natronlauge, engt auf dem Wasserbad auf 5 ml ein, überführt in ein 25 ml-Meßkölbchen und verdünnt mit Wasser zur Marke. 9 ml der Lösung werden in einem Reagensglas (160 × 16 mm) zur Klärung mit 1 ml etwa 25%iger Bleiacetatlösung versetzt. Bei gefärbten Lösungen wird Holzkohle in zu zählenden 50 mg-Portionen zugesetzt, bis die Färbung nahezu verschwunden ist. 2 min nach der letzten Zugabe wird filtriert und zur Fällung des überschüssigen Bleis mit festem Kaliumoxalat versetzt. Die klare überstehende Lösung dient zur Titration und wird zu diesem Zweck in eine Mikrobürette von 1,5 ml Fassungsvermögen eingefüllt. (Die Verf. verwenden die horizontal liegende Mikrobürette mit vertikalem Ausflußteil nach A.-G. HYBBINETTE und A. A. BENEDETTI-PICHLER¹). 1,50 ml der alkalischen Kupferlösung (siehe unten) kommen in den Titrationsbecher (35 mm $\varnothing$, 40 mm Höhe, 30 ml Inhalt). Man versetzt sie mit 8,5 ± 0,2 ml Kaliumcarbonatlösung (400 g K_2CO_3 /l), mischt durch und erhitzt auf dem Mikrobrenner zum Sieden. Man stellt dann den mechanischen Rührer an, bringt die Bürettenspitze unter die Flüssigkeit und stellt durch Neigen der Bürette auf eine Ausflußgeschwindigkeit der zu prüfenden Lösung von 5 $\mu\text{l/sec}$ ein. Wenn die blaue Farbe der Lösung fast völlig verschwunden ist, unterbricht man den Ausfluß, versetzt die Lösung mit 1–3 Tropfen Methylenblaulösung (0,2 g + 0,5 ml Pyridin, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und setzt die Titration in Abständen von 5 sec fort, bis die Lösung farblos oder nur schwach gefärbt ist. — *Alkalische Kupferlösung.* Man stellt 2 Vorratslösungen her, nämlich A) eine Lösung mit 12 g reinem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Liter und B) eine Lösung mit 65 g Seignettesalz, 40 g Natriumhydroxyd und 18 g Kaliumhexacyanoferrat(II) im Liter. Beide Lösungen werden nach 2-tägigem Stehen filtriert. Zum Gebrauch werden gleiche Teile A und B täglich frisch gemischt. Die Kupferlösung wird gegen eine Invertzuckerlösung von genau bekanntem Gehalt unter den oben angegebenen Titrationsbedingungen eingestellt. 1,50 ml sollen genau 2,050 ± 0,001 mg Invertzucker entsprechen. Andernfalls ist die Konzentration der Lösung zu erhöhen oder durch Wasserzusatz zu erniedrigen. *Invertzuckerlösung.* Man versetzt 4,7500 g reine, bei 70° C zu konstantem Gewicht getrocknete Saccharose mit 5 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, neutralisiert nach 3-tägigem Stehen bei 20–25° C oder 7-tägigem Stehen bei 12 bis 18° C mit Natronlauge, setzt 2 g reines Phenol zu und verdünnt auf 1 Liter. Die Lösung ist mehrere Monate beständig.

TH. BREYHAN.

Zur Bestimmung von Kupfer in Getränken (*Solawasser, Limonade*) und *Leitungswasser* benutzt K. R. SALLAVO² das *Neocuproin* (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin), das von G. F. SMITH und W. H. McCURDY³ JR. als streng spezifisches

¹ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 15 (1942).

² Suomen Kemistilehti, Ser. B **27**, 46–48 (1954). Lab. Sanit. Investigat., Helsinki (Finnland).

³ Analyt. Chemistry **24**, 371 (1952); vgl. diese Z. **137**, 269 (1952/53).

Reagens auf Kupfer eingeführt worden ist. Der orange gefärbte Kupfer(I)-neocuproinkomplex kann mit einer Mischung von Isoamylalkohol und Brombenzol oder mit einer Mischung von 37 Vol% Tetrachlorkohlenstoff und 63 Vol% Isoamylalkohol im p_H -Bereich von 4,5–5,5 in einem Arbeitsgang quantitativ extrahiert werden. Das letzte Extraktionsgemisch ist schwerer als Wasser und deshalb dem ersten vorzuziehen. Das Absorptionsmaximum des gelösten Komplexes liegt bei 450 $m\mu$ bis 460 $m\mu$. — Nach Reduktion des Kupfers in schwach salzsaurer Lösung mit Ascorbinsäure wird das Neocuproin in 0,22% iger äthanolischer Lösung zugesetzt. Zur Einstellung des p_H -Wertes und zur Vermeidung von Hydroxydfällungen dient ein Zusatz von ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung, die folgendermaßen bereitet wird. Eine Lösung von 150 g Citronensäure in 600 ml Wasser wird mit Ammoniaklösung gegen Kresolrot neutralisiert (Tüpfelplatte!), mit 10 ml Ammoniak (D 0,91) im Überschuß versetzt und auf 1 l verdünnt. — Zur *Kupferbestimmung* wird eine Probe von 20–50 ml, deren Kupfergehalt höchstens 250 μg betragen soll, in einem Scheidetrichter nacheinander mit 0,5 ml konz. Salzsäure, 0,1 g Ascorbinsäure und 1 ml Reagenslösung versetzt. Dann gibt man 6 ml Ammoniumcitratlösung hinzu, läßt aus einer Bürette genau 20 ml des Lösungsmittelgemisches zufließen und schüttelt etwa 1 min. Nachdem die Phasen sich getrennt haben, filtriert man einen Teil des Extraktes über einen Wattebausch in die Küvette und mißt seine Extinktion bei 455 $m\mu$ gegen reines Lösungsmittel. Die Cu-Konzentration entnimmt man einer Eichkurve, die mit Cu-Standardlösungen aufgestellt wurde. Die Analysenfehler betragen etwa ± 2 –3%. Organische Substanz muß vor der Cu-Bestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure zerstört werden.

H. SPECKER.

Kupferspuren in Bier bestimmen I. STONE, R. ETINGER und C. GANTZ¹ ohne Veraschung der Probe *colorimetrisch* mit Zinkdibenzylthiocarbaminat. In einem 50 ml-Zentrifugenglas erhitzt man 25 ml Bier mit 3 ml verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) während 30 min im siedenden Wasserbad, um Schaumbildner abzubauen und etwaige organische Kupferkomplexe zu spalten. Um anfangs das Überschaäumen zu vermeiden, setzt man 1–2 Tropfen Hexylalkohol hinzu. Nach dem Abkühlen auf 25° C fügt man 5 oder 10 ml einer 0,5% igen Lösung von Zinkdibenzylthiocarbaminat in Tetrachlorkohlenstoff hinzu, schüttelt mehrmals kräftig durch und zentrifugiert zur Trennung der Schichten. Von der Tetrachlorkohlenstoffschicht, die je nach dem Kupfergehalt gelb bis bräunlich gefärbt ist, mißt man mit einem Grünfilter die Absorption. Hiervon abzuziehen ist sowohl der Blindwert der Reagenzien ohne Bier als auch die Absorption eines Tetrachlorkohlenstoffextraktes des Biers ohne Reagens. Zur Auswertung benutzt man Eichmessungen mit bekannten Kupfermengen (wäßrige Kupfersulfatlösung mit 0,01 mg Cu/ml), die man derselben Behandlung wie die Bierproben unterwirft. Die Absorption folgt dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz. — Um Fehler durch Kupferspuren zu vermeiden, die am Glas haften können, läßt man Blindansätze mit halbstündiger Erhitzung von Wasser + Schwefelsäure usw. vorhergehen, die man verwirft. — Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Schicht beträgt etwa 1 n; bei diesem Säuregehalt stören andere Metalle wie Eisen, Nickel, Chrom und Zinn die Kupferbestimmung nicht. — Die Ergebnisse sind auf etwa 5% genau. Sie liegen etwas über den Werten, die man nach trockener Veraschung erhält, weil in diesem Falle etwas Cu verlorengeht.

F. NEUMANN.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Honig hat E. ABRAMSON² nach verschiedenen Methoden vorgenommen und deren Ergebnisse nach der Varianz-

¹ Analyt. Chemistry **25**, 893–895 (1953). Wallerstein Lab., New York 16 (USA).

² Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 468–471 (1953). Staatl. Inst. Volksgesundh. (Schweden).

analyse miteinander verglichen. — Einmal wurde 1 g Honig auf einem Rundfilter in einer Aluminiumschale 23 Std bei etwa 50 mm über CaSO_4 getrocknet. Bei der zweiten Methode wurde nach KARL FISCHER gearbeitet, wobei 0,1—0,2 g Honig in die Reagensmischung getropft und nach 10 min titriert wurde. Bei der dritten Methode wurde der Brechungsindex gemessen und mit Hilfe einer empirischen Tabelle aus dem Analysenbuch der A.O.A.C. auf Wasser umgerechnet. Die Ergebnisse der dritten Methode sind niedriger als die durch Trocknen im Vakuum erhaltenen und durchweg niedriger als die nach der KARL-FISCHER-Methode ermittelten. Bei der Einfachheit der refraktometrischen Methode lag es nahe, die Refraktionstabelle den Ergebnissen der andern Methoden entsprechend zu korrigieren, wobei allerdings 2 voneinander abweichende Tabellen erhalten wurden, je nachdem welche Methode man als Bezugsmethode wählte. Eine Entscheidung darüber, welche Bezugsmethode den Vorzug verdient, wurde nicht getroffen.

L. ACKER.

Zur polarographischen Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und in Kunsthonig geben J. BALTES, D. SCHWEITZER und P. WIERTZ¹ folgende Vorschrift: 1 g der Probe wird unter Erwärmen in einigen ml 0,1 m Phosphatpufferlösung von pH 7,0 gelöst und mit Pufferlösung auf 10 ml aufgefüllt. Nach Durchleiten von Wasserstoff während 5 min und Temperieren (25 °C) wird polarographiert ($t = 2,5$ sec, $m = 3,5$ mg Hg sec⁻¹). Sofern keine störenden elektroaktiven Beimengungen vorliegen, kann die stark pH-abhängige Oxymethylfurfurolstufe bei 1,265 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelektrode) direkt ausgemessen und mit Standardmessungen an oxymethylfurfurolfreien Honiglösungen gleichen Honiggehalts verglichen werden. Tritt trotz Einhalten des pH-Wertes eine Verschiebung des Halbstufenpotentials ein oder treten weitere Stufen auf, so wird Oxymethylfurfurol durch 10maliges Kneten von 10 g Probe mit je 5 ml Essigester extrahiert, die vereinigten Ansätze werden auf dem Wasserbad unter Überleiten von Kohlendioxyd abgedampft, es wird in Phosphatpufferlösung aufgenommen (100 ml), und 10 ml dieser Lösung werden polarographiert. Die Stufenhöhe wird dann durch Vergleich mit Standardmessungen an reinen Oxymethylfurfurolösungen in der gleichen Phosphatpufferlösung ausgewertet (die Diffusionsstromkonstante in 10⁻⁶iger Invertzuckerlösung ist im Verhältnis 3,05 : 3,87 kleiner). Gehalte von 0,05—0,15% Oxymethylfurfurol in Kunsthonig werden zuverlässig erfaßt. Gefälschter Honig (z. B. mit 0,02% Oxymethylfurfurol) wird nach diesem Verfahren erkannt, sofern ausgeschlossen werden kann, daß ein Umschmelzen des Bienenhonigs erfolgte, da z. B. bereits bei einstündigem Erhitzen reinen Bienenhonigs auf 105 °C einwandfrei Oxymethylfurfurol nachweisbar ist.

K. CRUSE.

Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit in Erdnußbutter liefert nach den Untersuchungen von M. B. PEPPER jr. und A. F. FREEMAN² die Destillationsmethode höhere Werte als die Trockenschrankmethode bei 130 °C. Als Destillationsmethode diente das Verfahren von M. TRYON³, bei dem man mit Toluol arbeitet und ein gradiertes Capillarrohr verwendet, dessen Innenwände mit einem wasserabstoßenden Silicon ausgekleidet sind. Das Verfahren wird empfohlen. L. ACKER.

Zum Nachweis von Pferdefett in Rinder- bzw. Schweinefett schlägt C. FRANZKE⁴ vor, eine Fällung der Linol- und Linolensäure als Bromadditionsprodukte vorzu-

¹ Fette u. Seifen **55**, 457—461 (1953). Chem. Lds.-Unters.-Amt, Münster/Westf.

² J. Amer. Oil. Chemists' Soc. **30**, 335—337 (1953). South. Region. Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

³ J. Res. nat. Bur. Standards **45**, 362 (1950).

⁴ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 27—33 (1954). Humboldt-Univ., Berlin.

nehmen. Verf. arbeitete bei einer Temperatur von -4°C , als Lösungsmittel kam Petroläther zur Anwendung (Kp $30-50^{\circ}\text{C}$). — *Arbeitsvorschrift*. 1.—2 g Fett, das durch Extraktion mit Petroläther im *Soxhlet* isoliert wurde (6 Std), werden verseift (30 ml alkoholische 0,5 n Kalilauge, $\frac{1}{2}$ Std am Rückfluß), die Hälfte des Alkohols wird abdestilliert, die Seifenlösung mit 50 ml Wasser in einen 250 ml-Scheidetrichter übergespült und nach dem Abtrennen des Unverseifbaren mit 20 ml n Salzsäure und 50 ml gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Man schüttelt mit 20 ml Petroläther aus, reinigt 3 mal mit jeweils 5 ml gesättigter Kochsalzlösung und gibt die Petrolätherlösung, nachdem sie mit Natriumsulfat getrocknet wurde, in einen gewogenen ERLIENMEYER-Kolben. Für die weiteren Untersuchungen verwendet man Petroläther, der an Tetrabromstearinsäure gesättigt ist. Nach Abtrennen des Petroläthers und Wägen der Fettsäuren löst man wieder in 10 ml Petroläther, kühlt auf -4°C ab und gibt tropfenweise bis zur Färbung eine 5%ige Lösung von Brom in Petroläther zu. Nachdem das Kölbchen noch 30 min bei -4°C und anschließend über Nacht auf Eis belassen wurde, wird der auf Zimmertemperatur erwärmte Niederschlag in einem Glasfiliertiegel G 3 abfiltriert, 2 mal mit je 3 ml Petroläther gewaschen und dann getrocknet ($\frac{1}{2}$ Std im Vakuumexsiccator, nach Lösen mit 5 ml Petroläther abermals $\frac{1}{2}$ Std im Vakuumexsiccator, anschließend 1 Std bei 80°C). Als Fehlergrenze wird $\pm 45\%$ angegeben. Bei Pferdefett wurden je Gramm Fettsäure 105,8 und 103,7 mg Polybromide gewogen, während bei Rinder- bzw. Schweinefett nur 4,1, 3,5, 5,9 und 2,7 mg Polybromide zur Wägung kamen. Verf. beschreibt außerdem den Nachweis von Pferdefett mit Hilfe eines UV-spektrophotometrischen Verfahrens, das auf der Bestimmung der Extinktion der alkaliisomerisierten Linol- und Linolensäure bei $234\text{ m}\mu$ beruht¹.

DORIS HEILIGMANN.

Zur Prüfung der Haltbarkeit von pflanzlichen Ölen mittels des SWIFT-Testes² (Anstieg der Peroxydzahl während der Belüftung bei 100°C) bestimmten E. BECKER, H. PARDUN und H. VON PEZOLD³ die Incubationszeit von 45 Ölproben bei $98,3^{\circ}\text{C}$ bis zur Erreichung einer Peroxydzahl 200 und ermittelten daneben andere Kennzahlen sowie die Haltbarkeit derselben Proben in Lagerungsversuchen bei 20°C . Dabei wurde festgestellt, daß Jodzahl und Incubationszeit sowie Incubationszeit und Haltbarkeit in einem gewissen Zusammenhang miteinander stehen, daß aber keine Proportionalität zwischen diesen Kennzahlen besteht. Innerhalb derselben Ölsorte ist zwar die Incubationszeit der Haltbarkeit nahezu proportional, der Proportionalitätsfaktor ist aber für jede Ölsorte verschieden. Die mathematische Auswertung der Versuchsergebnisse brachte folgende Beziehungen zwischen Incubationszeit, Fettsäurezusammensetzung und Haltbarkeit: 1. Der Logarithmus des reziproken Werts der Incubationszeit ist annähernd eine Funktion der Summe: $\% \text{Ölsäure} + 2 \cdot \% \text{Linolsäure} + 4 \cdot \% \text{Linolensäure}$, ausgenommen bei relativ stark gesättigten Fetten, wie Cocos- und Palmkernöl. Die Incubationszeit läßt sich aus der Fettsäurezusammensetzung eines Öles mit etwa 90%iger Wahrscheinlichkeit voraussagen. 2. Zwischen der Incubationszeit und der Haltbarkeit einer Ölsorte besteht eine im logarithmischen Maßstabe linear verwerdende Korrelation, die eine Voraussage der Haltbarkeit mit etwa 70% Wahrscheinlichkeit erlaubt. 3. Auf Grund der Fettsäurezusammensetzung läßt sich die Haltbarkeit mit etwa 70% Wahrscheinlichkeit voraussagen, da bei Ölen einer Sorte zwischen beiden Größen eine lineare logarithmische Beziehung besteht. Verf. kommen zu dem Ergebnis, daß für

¹ Vgl. FRANZKE, C., *Fette und Seifen* **55**, 837 (1953); vgl. diese Z. **143**, 384 (1954).

² KING, A. E., H. L. ROSCHEN und W. H. IRWIN, *Oil and Soap* **10**, 105 (1933); RIEMENSCHNEIDER, R. W., J. TURER und R. M. SPECK, *Oil and Soap* **20**, 169 (1943); Committee on analysis of commercial fats and oils: *Oil and Soap* **22**, 101 (1945).

³ *Fette u. Seifen* **55**, 880—886 (1953). Margarine-Union, Hamburg-Bahrenfeld.

die Beurteilung der Haltbarkeit pflanzlicher Öle der SWIFT-Test die normalen Lagerungsprüfungen wohl ergänzen, nicht aber ersetzen kann. — Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung der Methodik des SWIFT-Testes. H. SPERLICH.

Zur Bestimmung der Peroxydzahl (POZ) haben H. HADORN und R. JUNGKUNZ¹ das Verfahren von LEA-ISELIN² zwecks Einsparung von Kaliumjodid modifiziert. Die Bestimmung wird von Anfang bis zu Ende im gleichen Gefäß ausgeführt, um den Luftsauerstoff nach Möglichkeit fernzuhalten. *Arbeitsweise:* 1 g Öl oder Fett (= 1,09 ml) wird in einem Stehkölbehen von etwa 100 ml Inhalt mit eingeschlippenem Steigrohr (40 × 1 cm) mit 0,1 g feinpulverisiertem Kaliumjodid versetzt und mit 20 ml Chloroform-Eisessigmischung (1 + 1 Vol) übergossen. Nach dem Aufsetzen des Steigrohrs führt man durch dieses ein Glasrohr und leitet etwa 2 min Kohlen-säure ein, um die Luft vollständig zu verdrängen. Dann erhitzt man auf dem Wasserbad unter häufigem Umschwenken bis zum kräftigen Sieden. Man kühlt rasch ab, setzt nach Entfernen des Steigrohrs 40 ml 0,2% ige Kaliumjodidlösung und 0,5 ml 1% ige Stärkelösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Natriumthio-sulfatlösung zurück. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit den verwendeten Reagenzien ausgeführt. Die Differenz beider Bestimmungen multipliziert mit 5 ergibt die Peroxydzahl. Alle Operationen sind im diffusen Licht auszuführen. Beurteilung: POZ 0—3: frisch, unverdorben, kann auf Lager behalten werden. POZ 3—6: bedingt haltbar, sollte bald verbraucht werden. POZ 7—10: meistens talgig, muß raffiniert werden. (Ausgenommen Olivenöl, bei dem POZ von 8—12 als normal anzusehen sind.) — *Zur Bestimmung der Oxydationsbereitschaft* werden nach W. RITTER und T. NUSSBAUMER³ 10 ml Öl in eine saubere trockene PETRI-Schale von 9—10 cm Durchmesser gegeben und 48 Std im Dunkeln in einem Thermostaten bei 50° C gehalten. Dann wird nach gutem Durchmischen sofort die POZ bestimmt. Beurteilung: POZ 4—6: haltbar. POZ 10—12: bedingt haltbar (3—4 Monate).

H. SPERLICH.

Als Maß für die Beurteilung des Frischezustandes und für die Erkennung der Verderbsbereitschaft von Fetten und Ölen hat A. PURR⁴ zwei Grenzwerte der Peroxydzahl (POZ) angegeben: Die POZ 3 gilt als Grenze des Frischezustandes eines Fettes, als „Warngrenze“, während die POZ 10 als Genußtauglichkeitsgrenze oder Ranziditätsgrenze bezeichnet wird. Sie zeigt nach den Erfahrungen des Verf. das Ende der Induktionsperiode an. Die Zeit, bis zu der ein Fett oder Öl unter genormten Versuchsbedingungen die POZ 10 erreicht, stellt ein Maß für die Verderbsbereitschaft des betreffenden Produkts dar. *Für die Bestimmung der Peroxydzahl* hat A. PURR⁵ in Anlehnung an K. TAUFEL⁶, H. ROTHE⁷ sowie C. H. LEA⁸ ein Halbmikroverfahren entwickelt, das besonders für Reihenversuche geeignet ist. Dazu bringt man in ein WARBERG-Gefäß ohne Einbau und Seitenarm etwa 50 mg Fett und dazu 2 ml einer Mischung Eisessig-Chloroform (3 : 2). Nach gutem Umrühren werden die Versuchs-

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 495—500 (1953). Lab. V. S. K., Basel.

² LEA, C. H., Proc. Roy. Soc. (London) **108**, 175 (1931). ISELIN, E., Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **35**, 113 (1944).

³ Schweiz. Milch-Ztg. **64**, 465, 525 (1938).

⁴ Fette u. Seifen **55**, 239—240 (1953). Inst. f. Lebensmitteltechnol. u. Verpackung, München.

⁵ Fette u. Seifen **55**, 241—244 (1953).

⁶ Fettchem. Umschau **41**, 107, 131 (1934).

⁷ Dipl. Arbeit TH Dresden 1943.

⁸ J. Soc. chem. Ind. **65**, 286 (1946).

lösung und das Gefäß durch 30 sec langes Einleiten von O_2 entlüftet. Nach Zugabe von 100 mg feingepulvertem Kaliumjodid wird das Versuchsgefäß mit locker aufgesetztem Schliffstopfen in einem auf 70° C eingestellten Thermostaten 2 min lang unter Umschwenken erhitzt und darauf mit Leitungswasser $\frac{1}{2}$ min lang abgekühlt. Dann fügt man 1 ml einer 1%igen K.J.- und 0,5 ml einer 1%igen Stärkelösung zu und titriert mit einer GORBACH-Mikrobürette das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von 0,1 n oder 0,02 n Thiosulfatlösung. Die Berechnung der POZ erfolgt nach ihrer Definition: Sie stellt die Anzahl ml einer 0,002 n Natriumthiosulfatlösung dar, die beim Titrieren des durch Peroxydsauerstoff von 1 μ Fett aus KJ freigelegten Jods verbraucht werden. — Für die Bestimmung der Oxydationsbereitschaft von Fetten und Ölen wurde ein von P. B. MÜLLER¹ angegebenes Verfahren modifiziert: In ein WARBURG-Gefäß ohne Einbau und Seitenarm wird ein Rundfilter (Sch. & Sch. Nr. 589/1, Durchmesser etwa 30 mm) gebracht, das vor dem Einbringen mit der Schere zur Hälfte eingeschnitten wird. Gefäß und Papier werden bei 110° C 2 Std lang getrocknet und anschließend im Exsiccator über P_2O_5 abkühlen lassen. 50 mg des zu untersuchenden, wasserfreien Fettes werden gleichmäßig auf dem Filter verteilt, am besten mit Hilfe einer Glascapillare und Benetzung mit Petroläther (Kp. 30–50° C). Dann bringt man die Probe sofort in einen auf 120° C eingestellten Trockenschrank, worauf sich das Fett filmartig verteilt. Unter Ausschluß von Tageslicht läßt man die Autoxydation anlaufen. Nach Ende der gewählten Reaktionszeit wird nach Einleiten von O_2 oder Stickstoff das Gefäß mit einem Schliffstopfen verschlossen und dann bei 0° C 5–10 min lang abgekühlt zur Unterbrechung der autoxydativen Vorgänge. Darauf bestimmt man unmittelbar im Versuchsgefäß die POZ nach der beschriebenen Methode. Bei der Berechnung ist der Eigenverbrauch des Gemischs Eisessig-Chloroform und des Rundfilters zu berücksichtigen. Da die Reaktionsgefäße an das BARCROFT-WARBURG-Manometer angeschlossen werden können, ist es möglich, die Sauerstoffaufnahme mit der aus der POZ sich ergebenden Sauerstoffmenge zu vergleichen. Da das Aufsuchen der für das Erreichen der POZ erforderlichen Zeit mitunter mühsam ist, hat der Verf. eine orientierende Schnellprüfung der Oxydationsbereitschaft mit Hilfe eines visuellen Nachweisverfahrens der gebildeten Fettperoxyde entwickelt: Man verfährt genau so, wie oben beschrieben, löst aber am Ende der gewählten Reaktionszeit das Fett aus dem Papier mit Hilfe von 5 ml des Eisessig-Chloroformgemisches (3:2), wobei man das Gefäß 1–2 min in einem Wasserbad von 60° C bewegt. Der abgekühlte Extrakt wird dann ohne weiteres im Gefäß mit 0,05 ml einer 1%igen butanolischen Lösung von Dichlordioxydiphenylamin versetzt. Dieses Gemisch wird nun 12 min lang bei 60° C im Thermostaten erwärmt. Das Vorhandensein von Fettperoxyden macht sich durch eine kirschrote Färbung (Bildung von 2,6-Dichlorphenolindophenol) bemerkbar. Mit Hilfe einer Vergleichsfarbstofflösung, deren Farbstärke der POZ 10 entspricht, hat man es in der Hand zu beurteilen, welche Einwirkungszeit zur Erreichung von POZ 10 notwendig ist. Mit dieser Zeit wird man dann den eigentlichen streng quantitativen Versuch durchführen. Die erforderlichen Lösungen werden wie folgt hergestellt. Lösung von Dichlordioxydiphenylamin: Aus 2,6-Dichlorphenolindophenol wird die Leukoform nach einer Vorschrift von S. HARTMANN und J. GLAVIND² hergestellt. 100 mg dieser Verbindung werden in 10 ml n-Butanol gelöst. Vergleichsfarbstofflösung für POZ 10: a) Indicatorlösung für nahezu farblose Ölproben: Mischung aus einer 0,05%igen alkoholischen Neutralrotlösung und Universalindicator (Merck) (1:1). — b) Indicatorlösung für stark grünlichgelb gefärbte Ölproben: Mischung aus den gleichen Komponenten im Verhältnis (1:2). — Je nach

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 39, 275 (1948).

² Acta chem. scand. (Kopenhagen) 3, 955 (1949).

der Eigenfarbe des Fettes gibt man 0,15 ml der einen oder andern Indicatorlösung zu 5 ml eines Gemischs aus Eisessig-Chloroform (3: 2). L. ACKER.

Die colorimetrische Bestimmung von Carbonylverbindungen in ranzigen Fetten und Nahrungsmitteln gründen A. S. HENICK, M. F. BENCA und J. H. MITCHELL jr.¹ auf die Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach G. R. LAPPIN und L. C. CLARK². Die verwendeten Reagenzien müssen frei von CO-Verbindungen sein. Benzol (p. a.) wird, falls seine Absorption bei 430 m μ $\approx$ 0,35 ist, mit 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 1 g Trichloressigsäure je Liter 1 Std am Rückflußkühler im Sieden gehalten und destilliert. Äthanol: Zu 1 Liter werden 5–10 g Aluminiumgranula und 8–10 g KOH zugesetzt. Man hält 1 Std unter Rückfluß im Sieden und verwirft bei der sich anschließenden Destillation die ersten und letzten 50 ml. *Ausführung.* In einen 50 ml-Kolben werden 3 ml 4,3%ige Trichloressigsäurelösung in Benzol, 5 ml 0,05%ige Dinitrophenylhydrazinlösung in Benzol und 5 ml einer in Benzol gelösten Probe eingipettiert (die Lösung des Fettes soll nicht mehr als $250 \cdot 10^{-6}$ molar in Bezug auf Carbonyl sein). Man erhitzt den verschlossenen Kolben 30 min auf 60° C, kühlt ab, setzt 10 ml 4%ige KOH-Lösung zu, bringt mit dem carbonylfreien Äthanol auf Volumen und mißt nach genau 10 min bei 430 sowie 460 m μ gegen eine Blindlösung. — Feste Substanzen werden in mit Glasstopfen verschlossenen Zentrifugengläsern ausgeschüttelt und dann zentrifugiert, wobei Lichteinfluß auszuschalten ist. — Der Berechnung werden folgende Werte für die Absorptionsmaxima a_M zugrunde gelegt: für die gesättigten Komponenten bei 430 m μ $a_M = 16000$, bei 460 m μ $a_M = 12450$, für die ungesättigten Komponenten bei 430 m μ $a_M = 21350$, bei 460 m μ $a_M = 28100$. T. BREYHAN.

Milch. Zur Qualitätsbestimmung der Milch schlagen H. LAXMINARAYANA und K. K. IYAR³ vor, 2,3,5-Triphenyltetrazolium anzuwenden. Durch die Bakterientätigkeit in der Milch wird das zugesetzte Reagens irreversibel zu Triphenylformazan reduziert, das mit roter Farbe erscheint. Man vergleicht gegen Standardlösungen, die man durch Mischen verschiedener Konzentrationen von Safranin und Methylorange zu Magermilch erhält.

S. N. GHOSH, K. S. RAMACHANDRAN, R. VENKATESWARA RAO und K. P. BASU⁴ berichten über die Veränderung der Gesamttrockensubstanz der Milch bei der Quarkbildung. Sowohl bei der Bestimmung durch direktes Trocknen als auch bei der Bestimmung durch Destillation mit Toluol wurde im Quark im Vergleich zur Milch ein Verlust an Trockensubstanz festgestellt (0,1–2%), der sich durch die Bildung von flüchtigen Säuren, Alkohol und Ammoniak erklären läßt.

J. PIEN, J. DESIRANT und D. LAFONTAINE⁵ diskutieren über die Möglichkeiten eines *Nachweises von Wasserstoffperoxyd in Milch*. Die bisher veröffentlichten und in der Praxis angewandten Methoden beruhen auf einer fermentativen Spaltung des Wasserstoffperoxydes und anschließender Bestimmung des atomaren bzw. molekularen Sauerstoffs durch Farbreaktionen. Diese Verfahren haben alle den Nachteil, daß sie bei pasteurisierter Milch, bei der die Peroxydasen zerstört sind, nicht angewandt werden können und daß sie nicht sehr empfindlich sind. Ferner sollte berücksichtigt werden, daß bei Zusatz einer größeren Konzentration an

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 88–91 (1954).

² Anal. Chemistry **23**, 541 (1951); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951/52).

³ Proc. Soc. biol. Chemists, India **12**, 56 (1954). Dairy Res. Inst., Bangalore.

⁴ Proc. Soc. biol. Chemists, India **12**, 57 (1954). Dairy Res. Inst., Bangalore.

⁵ Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 416–426 (1953).

Wasserstoffperoxyd eine Zerstörung der Peroxydasen eintreten kann. Auch andere Methoden, wie sie z. B. bei der Bestimmung von H_2O_2 in wäßrigen Lösungen durch Titration angewandt werden, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Daher empfehlen Verf. den *Nachweis mit KJ-Stärke*, der nicht von Enzymreaktionen abhängig ist, den Vorteil einer raschen Arbeitsweise bietet und zudem für rohe und pasteurisierte Milch angewandt werden kann. — *Arbeitsweise*. Man gibt in ein Reagensglas zu 2 ml Milch 2 ml 1%ige Salzsäure, schüttelt um und fügt 2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung zu. Man erwärmt im Wasserbad auf 80–90° C, kühlt rasch ab und gibt 2 ml 1%ige Stärkelösung zu. Bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd bildet sich gleich eine blaue Farbe, deren Intensität proportional der H_2O_2 -Konzentration ist. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 3–6 mg Wasserstoffperoxyd je Liter Milch. Der Nachweis ist unabhängig vom Säuregrad der Milch, gestört wird er durch Zusätze von Formaldehyd oder Dichromat oder andere Oxydationsmittel wie Hypochlorit. Zur Unterscheidung, ob ein Zusatz von Wasserstoffperoxyd oder Hypochlorit zur Milch erfolgte, wird folgende Modifikation vorgeschlagen. Zunächst prüft man auf beide Antiseptica. Bei positivem Ausfall verfährt man folgendermaßen: Nach dem Zusatz von Salzsäure filtriert man sorgfältig von der Caseinfällung, die das Chlor quantitativ einschließt, ab. Im Filtrat kann dann weiter auf Wasserstoffperoxyd, wie oben beschrieben, geprüft werden. Fällt diese Prüfung negativ aus, dann war Hypochlorit anwesend. Für eine *Schnellbestimmung außerhalb des Labors* empfehlen Verf. folgende einfache Ausführung des Nachweises. Ein KJ-Stärkepapier wird in die Milch gehalten, sofort auf ein trockenes Säurepapier gelegt (10%ige Oxalsäure) und nach $\frac{1}{2}$ Std die Farbbildung beobachtet. Als Empfindlichkeitsgrenze wird 0,5 ml Wasserstoffperoxyd (12%ig) je Liter Milch angegeben. Auf Grund eigener Versuchsreihen konnten Verf. feststellen, daß infolge der Dissoziation von Wasserstoffperoxyd in der Milch, die durch Katalasen, Peroxydasen oder Kleinlebewesen verursacht wird, nur eine bestimmte Zeit nach erfolgtem Zusatz ein Nachweis möglich ist, und zwar wird für rohe Milch eine Zeitspanne von 1–2 Tagen, für pasteurisierte Milch eine solche von mehreren Tagen ja Wochen angegeben.

DORIS HEILIGMANN.

Eine einfache papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Lactose in Milch haben K. V. GIRI und A. NAGABHUSHANAM¹ angegeben. 20 μ l einer verdünnten Milch (10 g Milch auf 100 ml verdünnt) werden auf dem Umfang eines Kreises vom Durchmesser 4 cm auf einem Rundfilter (Whatman Nr. 1, 18 cm $\varnothing$) aufgetragen, daneben an jeder Seite des Milchfleckens bekannte Mengen einer Lactoselösung. Nach Trocknen der Flecken wird mit dem Lösungsmittelgemisch n-Butanol-Aceton-Wasser (2 : 7 : 1) chromatographiert. Nach 2 $\frac{1}{2}$ –3 Std wird das Papier getrocknet und dann mit Triphenyltetrazoliumchloridreagens nach dem Verfahren von K. V. GIRI und V. N. NIGAM² behandelt. Die roten Streifen, die der Lactose zukommen, werden ausgeschnitten, der Farbstoff wird mit 95%igem Alkohol extrahiert und die Intensität der Färbung in einem photoelektrischen Colorimeter gemessen. Die Färbung bleibt längere Zeit beständig.

Die Bestimmung des Säuregrades in verschiedenen Milcharten und Molke ist im Zuge der Standardisierung der Untersuchungsmethoden für Milch und Milchprodukte in den Niederlanden festgelegt worden³. 10 ml der zu untersuchenden Probe werden in einem normal temperierten Raume mit Hilfe einer geeichten

¹ Proc. Soc. biol. Chemists, India **12**, 58 (1954). Indian Inst. Sci., Bangalore.

² Naturwissenschaften **40**, 343 (1953). Vgl. diese Z. **143**, 316 (1954).

³ Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **7**, 246–250 (1953). Govern. Dairy Station, Leyden (Holland).

Pipette in einen 100 ml-ERLENMEYER-Kolben übergeführt. In einen zweiten Kolben gibt man die gleiche Menge, fügt 0,5 ml einer 0,0005%igen Lösung von Fuchsin in 70%igem Alkohol zu und benützt dieses Gemisch zum Farbvergleich bei der Titration. Diese wird nach Zugabe von 0,5 ml einer 2%igen Lösung von Phenolphthalein in 70%igem Alkohol mit 0,1 n Natronlauge ausgeführt, bis die Farbe des Vergleichsgemisches erreicht ist. Die Titration soll bei diffusem Tageslicht oder unter einer Standardtageslichtlampe durchgeführt werden. Ein Standardsäuregrad (°N) entspricht 0,1 ml einer 0,1 n Natronlauge. Die Differenz zwischen 2 Bestimmungen soll 0,3 °N nicht übersteigen. Bei viskosen Flüssigkeiten wie Kondensmilch verfährt man in gleicher Weise, saugt dann aber zur Erfassung des in der Pipette verbliebenen Filmes die bereits austitrierte Flüssigkeit 2mal hoch und titriert dann zu Ende. Über die Anforderungen an den Indicator, den Vergleichsfarbstoff, die Abmessungen der Pipette und ihre Handhabung finden sich noch weitgehende Einzelheiten im Original.

L. ACKER.

Zur *annähernden Bestimmung der Eiweißzerstörung in Gefriermilch* kann nach D. ROSE¹ unter Berücksichtigung bestimmter Bedingungen das Volumen des nach Zentrifugieren erhaltenen Niederschlages dienen. Ein genaueres Ergebnis wird durch eine zusätzliche Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes im überstehenden Zentrifugat erhalten. — *Arbeitsweise:* 100 ml Milch (am zweckmäßigsten Magermilch) oder Milchkonzentrat werden bei — 12 °C in geschlossenen Gefäßen tiefgekühlt. Die Proben werden anschließend bei einer Temperatur von 4° C, die konzentrierten Milchproben durch dest. Wasser von Zimmertemperatur, aufgetaut. 50 ml jeder Probe werden in einem graduierten Zentrifugenglas 10 min lang zentrifugiert (725 Umdr.). Anschließend wird die überstehende Milch dekantiert, gemischt, und im Zentrifugat eine Bestimmung des restlichen Eiweißes nach S. J. ROWLAND² durchgeführt. Die Gesamttrockensubstanz wird wie üblich durch Trocknen mit Sand bei 105 °C über 18 Std erhalten. Bei der Untersuchung und beim Zentrifugieren sollten die Milchproben bei einer Temperatur von 21 °C gehalten werden. Verf. ermittelte durch Versuchsreihen den Einfluß verschiedener Faktoren wie Auftautemperatur, Zentrifugierzeit und pH-Wert auf das Verhältnis zwischen Volumen des Niederschlages und Stickstoffverlust des Zentrifugates. Vergleichende Versuche zeigten eine annähernde Übereinstimmung der Werte (30% bei der Bestimmung des Niederschlages und 15% bei der Stickstoffbestimmung).

DORIS HEILIGMANN.

Bei der Bestimmung der Aktivität der alkalischen Phosphatase der Milch verwenden O. SAINT und J. JACQUET³ β -Glycerinphosphat als Substrat, das von dieser Phosphatase rascher gespalten wird als die α -Verbindung, und bestimmen die Menge des abgespaltenen Phosphats nach der Molybdänblaumethode. In 2 Reagentgläser pipettiert man mit einer Mikropipette 0,1 ml Milch. Das eine Glas stellt man zur Inaktivierung der Fermente 5 min in ein siedendes Wasserbad. Es dient zur Bestimmung des Anfangsgehaltes an anorganischem Phosphat. Dann fügt man zu jedem der beiden Gläser je 10 ml einer chloroformgesättigten Lösung, 1,5 g β -Glycerinphosphat und 11,5 g Veronalnatrium im Liter enthaltend, und läßt 24 Std im Brutschrank bei 37° C stehen. Beide Gläser werden dann 5 min ins siedende Wasserbad gestellt. Man gibt noch je 10 ml 20%ige Trichloressigsäurelösung hinzu und läßt 10 min stehen. Nach Filtrieren entnimmt man jedem Filtrat 0,1 ml, mischt diese Menge in einem anderen Reagentglas mit 1 ml einer 5%igen

¹ Canad. J. Technol. **32**, 78—84 (1954). Nation. Res. Lab., Ottawa (Canada).

² J. Dairy Res. **9**, 42 (1938).

³ Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 91—103 (1954).

Ammoniummolybdatlösung in n Schwefelsäure und 2 ml einer 2%igen Hydrochinonlösung und läßt wiederum 10 min stehen. Man versetzt mit so viel alkalischer Sulfidlösung (500 ml einer 15%igen Na_2SO_3 -Lösung werden zu 2 l einer 20%igen Sodalösung gegeben), daß die zunächst entstehende grüne Farbe in blau übergeht. Die Extinktion mißt man in einem Elektrophotometer. Die den beiden Extinktionen zugehörigen Phosphorwerte entnimmt man einer Eichkurve, die man sich mit Hilfe von Lösungen bekannten P-Gehaltes hergestellt hat. Die aus 100 ml Milch in 24 Std freigemachte Menge P in mg ist gleich den Phosphataseeinheiten. Die Methode soll in hocherhitzter Milch noch den Zusatz von 3–5% Rohmilch erkennen lassen; bei Milch, die im Tieftemperaturverfahren pasteurisiert wurde, soll sich sogar 1% noch nachweisen lassen.

L. ACKER.

Eine Schnellmethode zur Unterscheidung von Kuhmilch und Büffelmilch beschreibt K. P. BASU¹. Verf. empfiehlt hierzu die Betrachtung im UV-Licht. Während Kuhmilch infolge ihres Carotingehaltes eine gelbe Farbe aufweist, erkennt man Büffelmilch, die kein Carotin enthält, an einer blassen bläulichweißen Farbe.

DORIS HEILIGMANN.

Da bei der Analyse von zuckerhaltiger Schlagsahne häufig eine Inhomogenität des Erzeugnisses übereinstimmende Resultate bei Doppelbestimmungen verhindert, schlägt F. T. VAN VOORST² in solchen Fällen eine Homogenisierung mit Hilfe von Fettsäuresulfonaten vor. Zu diesem Zwecke schüttelt er 40–50 g Schlagsahne mit 1–2 ml „Teepol“-Lösung (Handelsbezeichnung³) in einem geschlossenen Kolben bis zur Bildung einer homogenen Emulsion. Die Fettbestimmung wird dann in bekannter Weise im Käsebutyrometer nach GERBER-VAN GULIK vorgenommen. Zur Zuckerbestimmung werden 5 g der Emulsion übergeführt in einen Meßkolben von 100 ml, mit Wasser und mit je 1 ml der CARREZschen Lösungen versetzt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Nach Inversion mit Salzsäure wird dann in einem aliquoten Teil nach Zerstörung der Aldosen nach KRUISHEER die Fructose nach LUFF-SCHOORL bestimmt. Die Saccharose wird aus dem Fructosewert errechnet. Die erhaltenen Fett- und Zuckerwerte sind dann entsprechend der zugesetzten Teepolmenge zu korrigieren.

L. ACKER.

Bei der Fettbestimmung in lecithinhaltigen Erzeugnissen, z. B. Eidotter, muß man nach den Erfahrungen von M. E. STAS und A. M. ROHOF¹ beachten, daß beim Kochen mit konz. Salzsäure Lecithin aufgespalten wird. So erhielten sie nach einer solchen Behandlung aus Lecithin ex ovo nur 70% der Einwaage als Petrolätherextrakt zurück, während die unmittelbare Chloroformextraktion 93% lieferte. Sie verglichen beide Methoden miteinander. Bei der Säuremethode werden 2 g der zu untersuchenden Substanz mit 10 ml 36%iger Salzsäure 30 min gekocht und dann in einem RÖSE-GOTTLIEB-Rohr mit Petroläther in bekannter Weise extrahiert. Beim zweiten Verfahren wird die Substanz mit Sand vermischt, durch Zufügen von Alkohol wird vorhandenes Eiweiß gefällt und durch Verrühren im Sand fein verteilt. Das Gemisch wird bei 102–105° C getrocknet und dann in einem SOXHLET-Apparat mit Chloroform extrahiert. Aus dem hohen Säuregrad der bei der Säuremethode erhaltenen Extrakte schließen die Verf., daß das Lecithin bei dieser

¹ Proc. Soc. biol. Chemists, India **12**, 56 (1954). Dairy Res. Inst., Bangalore.

² Chem. Weekbl. **50**, 373–374 (1954) [Holländisch]. Keuringsdienst voor Waren, Alkmaar (Holland).

³ Vgl. diese Z. **138**, 436 (1953).

⁴ Chem. Weekbl. **1954**, 372–373 [Holländisch]. Rijks Inst. Volksgezondheid, Utrecht (Holland).

Behandlung vollständig in seine Komponenten aufgespalten wird. Sie empfehlen daher bei lecithinhaltigen Erzeugnissen die Chloroformextraktion in der angegebenen Form.

L. ACKER.

Den Nachweis eines lecithinspaltenden Fermentes in Eierteigwaren konnten L. ACKER und R. JÄGER¹ besonders an Hand der Bildung freien Cholin während der Lagerung führen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß das freie Cholin sich nicht mit Wasser ausziehen läßt. Doch gelingt es, durch Behandeln mit halbgesättigten Kaliumchlorid- oder Kaliumnitratlösungen das enzymatisch freigelegte Cholin zu eluieren, was auf eine Austauschwirkung des Eiweißes zurückgeführt wird. Zur Zerstörung der die Cholinbestimmung nach ROMAN störenden Stoffe wird in der von L. ACKER und G. ERNST² angegebenen Weise mit Salpetersäure gekocht. Vorher ist es jedoch notwendig, etwa vorhandenes Lecithin aus den Eluaten mit Äther oder Isopropanol-Benzol zu entfernen.

L. ACKER.

Zur Ermittlung des Eigehaltes in Teigwaren empfiehlt E. HELBERG³ neben der Bestimmung der *Titrationzahl*⁴ eine zusätzliche *Bestimmung des Lecithinstickstoffs* und der *Lecithinphosphorsäure*, um eine unter Umständen gegebene Vortäuschung eines erhöhten Eigehaltes durch Zusatz von Öl oder Fett bei der Bestimmung der Titrationzahl zu umgehen. Zur Untersuchung kamen selbst hergestellte Eiernudeln mit einem Wassergehalt von 9,6–10,7%. In Vorversuchen konnte festgestellt werden, daß mit abnehmender Korngröße des Mahlgutes die Titrationzahlen abnehmen, es wird also eine Erhöhung des Eigehaltes vorgetäuscht. Um einwandfreie Untersuchungsergebnisse zu erhalten, empfiehlt Verf. die Verwendung einer Siebfraction von der Korngröße 270–310 μ (Siebfraction V und VI der Ph.H.V.)⁵. Die Extraktion zur Phosphorsäurebestimmung kann an Stelle von absolutem Alkohol auch mit 96%igem Alkohol ausgeführt werden, man erhält jeweils übereinstimmende Werte. - - *Arbeitsweise*. 10 g der gemahlenen Teigware (Rückstand von Sieb VI der Ph.H.V., entsprechend einer Korngröße von 270 bis 310 μ) werden in einem 200 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 100 ml 96%igem Äthylalkohol bei 18–22° C unter öfterem Schütteln $\frac{1}{2}$ Std extrahiert. Anschließend filtriert man in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit 15 ml Alkohol aus und füllt zur Marke auf. 50 ml werden zur Bestimmung der Titrationzahl, Extraktzahl und des Lecithinstickstoffs verwendet, die restlichen 50 ml dienen zur Lecithinphosphorsäurebestimmung. Nach der Bestimmung der Titrationzahl wird der Alkohol abdestilliert und im Rückstand der Stickstoff nach KJELDHAL unter Verwendung von 10 ml 0,01 n Schwefelsäure als Vorlage und 0,01 n Natronlauge bestimmt. 1 ml 0,01 n Lösung entspricht 0,14 mg Stickstoff. Zur Bestimmung der Lecithinphosphorsäure verseift man die restlichen 50 ml Filtrat $\frac{1}{2}$ Std mit 5 ml 1 n Natronlauge durch Kochen am Rückflußkühler. Nach dem Abdestillieren des Alkohols dampft man in einer Quarzschale zur Trockne. Die Fällung und weitere Bestimmung erfolgt wie üblich⁶. Man löst den Phosphormolybdatniederschlag in 10 ml (Wasserteigware) bzw. 20 ml (Eierteigware) 0,1 n Natronlauge und titriert mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurück. - - *Berechnung*: ml 0,1 n

¹ Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **99**, 13–22 (1954). Univ. Frankfurt a. M.

² Diese Z. **142**, 5 (1954).

³ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 378–385 (1953). Städt. Chem. Lab., Zürich.

⁴ HELBERG, E.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **40**, 125 (1949); vgl. diese Z. **131**, 67 (1950).

⁵ Kommentar zur Pharmacop. Helvetica, Ed. quinta, S. 22. Zürich 1947.

⁶ Vgl. E. HELBERG: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **41**, 376 (1950).

Natronlauge $\times 0,282$ mg P_2O_5 in 5 g Teigware. Verf. konnte Titrationszahlen erhalten, die eine einwandfreie Beurteilung der vorliegenden Teigwaren ermöglichen.

DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung von Parathion in Tomaten empfehlen R. BUCKLEY und J. P. COLTHURST¹ die Anwendung der Methode nach I. A. A. KETELAAR und I. E. HELLINGMAN². Sie beruht auf einer alkalischen Hydrolyse und colorimetrischen Bestimmung von p-Nitrophenol. Es wird sowohl die Bestimmung von der Oberfläche der Tomaten, als auch die Bestimmung des Gesamtparathiongehaltes in den Früchten beschrieben. Störende Pigmentfarbstoffe werden durch Oxydation mit Perhydrol entfernt, bei größeren Mengen Farbstoff wird anschließend noch mit Äther extrahiert. Zur Extraktion von Parathion wird n-Hexan empfohlen. Die colorimetrische Bestimmung wird mit einem Blaufilter (Ilford blue filter Nr. 601, Spekker-Absorptiometer) durchgeführt. Mit Hilfe einer Eichkurve kann der Gehalt an Parathion abgelesen werden. Verf. konnten mit verschiedenen Versuchsreihen eine gute Übereinstimmung der zugesetzten und der ermittelten Mengen erhalten. Als Erfassungsgrenze wird 0,2–0,3 μg angegeben. Einzelheiten des Verfahrens mögen der Originalarbeit entnommen werden.

DORIS HEILIGMANN.

Über den verteilungschromatographischen Nachweis und die Bestimmung organischer Säuren in Tomatensaft berichten A. C. RICE und C. S. PEDERSON³. *Arbeitsweise.* Das Chromatographierrohr (1,7 $\times$ 24 cm) wird mit einer Mischung von 11,5 ml 0,1 n Schwefelsäure, 20 g Kieselsäure und 80 ml Chloroform gefüllt. 0,85 ml Tomatensaft, der mit konz. Schwefelsäure auf pH 1,0 gestellt ist, wird mit 1,5 g Kieselsäure gemischt und mit Hilfe von Chloroform auf die Säule gebracht. Man eluiert nacheinander mit n-Butanol-Chloroformmischungen von folgendem Gehalt an n-Butanol: 5% (100 ml), 15% (100 ml), 25% (100 ml), 45% (300 ml). Die Gemische werden kurz vor Gebrauch mit 0,1 n H_2SO_4 gesättigt. Das Eluat wird in 10 ml-Fractionen aufgefangen, die mit 0,02 n NaOH-Lösung titriert werden. — Verf. fanden in 9 Proben einen Durchschnittsgehalt von 0,336% Citronensäure und 0,023% Äpfelsäure. Etwa die Hälfte der Proben enthielt Spuren von Milch- und Essigsäure. Ameisen- und Aconitsäure wurden nicht gefunden. Proben, die 2 Jahre gelagert hatten, enthielten reichlich Pyrrolidincarbonsäure (im Mittel 0,159%), die im frischen Tomatensaft nicht vorkommt. Nach den Feststellungen der Verf. wird die Bildung dieser Säure (aus Glutamin oder Glutaminsäure) durch Einwirkung von Hitze begünstigt.

H. SPERLICH.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Trimethylenglykol in Glycerin haben W. D. POHLE und S. E. TIERNEY⁴ ein Verfahren entwickelt, das auf früheren Untersuchungen von C. A. ROJAHN⁵ und LAWRIE⁶ beruht. Man bestimmt das spezifische Gewicht der Probe bei 25°/25° C und den Wassergehalt nach KARL FISCHER und berechnet daraus den Gehalt an Trimethylenglykol(I) unter Berücksichtigung der

¹ Analyst (London) **79**, 285–289 (1954). Plant Protection Ltd., Yalding, Kent (England).

² Analyt. Chemistry **23**, 646 (1951); vgl. diese Z. **135**, 146 (1952).

³ Food Res. **19**, 106–114 (1954). Cornell Univ., Geneva, N. Y. (USA).

⁴ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 203–204 (1954). Swift & Co., Chicago, Ill.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1454 (1919); vgl. diese Z. **58**, 433 (1919).

⁶ Glycerol and glycols, Chemical catalog company (1928).

Tatsache, daß 1% I das spezifische Gewicht um 0,0023 ändert. Berechnung: $\% I = (D - B) 0,0023$. Darin sind: $A = \%$ Wasser nach KARL FISCHER; $B =$ spezifisches Gewicht 25–25 °C; $C = 100 - A$; $D =$ spezifisches Gewicht einer Glycerin-Wassermischung mit $C\%$ Glycerin bei 25°/25° C. H. SPERLICH.

Polarographische Untersuchungen auf dem Fettgebiet. H. P. KAUFMANN und J. BALTES¹ haben polarographische Untersuchungen auf dem Fettgebiet begonnen, da angenommen werden darf, daß der umfassende Anwendungsbereich der Polarographie auch auf diesem Gebiet Erfolg verspricht. Es wird z. B. auf die Möglichkeit der polarographischen *Bestimmung der Kationen fettsaurer Salze* hingewiesen, wodurch die Löslichkeit von Seifen in verschiedensten Lösungsmitteln zugänglich ist. Auch Metallsiccativegehalte in Anstrichstoffen und der Pigmentgehalt können polarographisch quantitativ ermittelt werden. Die polarographische *Sauerstoffbestimmung* ermöglicht das Studium der Vorgänge bei der Öltrocknung oder beim Verderb von Fetten, die kathodische Reduktion peroxydischen Sauerstoffs erlaubt darüber hinaus Untersuchungen über die Bindungsart solchen Sauerstoffs sowie der Oxydationsvorgänge bei Fetten. Da *Halogenderivate der Fettsäuren* und Polyketosäuren mit konjugierten Oxogruppen relativ leicht kathodisch reduzierbar sind, lassen sie sich ebenso gut bestimmen wie z. B. *niedere aliphatische Aldehyde* oder *ungesättigte Dicarbonsäuren*, aus denen die Dienzahl zugänglich ist. Antioxydanzen wie *Propylgalat* und *Nordihydroguajarsäure* liefern ebenfalls der Konzentration streng linear proportionale und pH-abhängige Stufen (anodisch!), die als Test zu Untersuchungen über die Lagerfähigkeit von Fetten, des weiteren aber auch zur *Aufklärung des Chemismus des Verderbs von Fetten* und der Öltrocknung herangezogen werden können. Auf die Bedeutung der Polarographie zur Bestimmung von *E-, K-, B₁- und B₂-Vitamin, Nicotinsäureamid, Folsäure, Panthotsäure* und *Ascorbinsäure* wird hingewiesen. Im übrigen wird eingehend über die Grundlagen der Polarographie berichtet. K. CRUSE.

Der Entwurf der DGF-Einheitsmethoden, der die quantitative Untersuchung der Fette festlegt, wird von J. BALTES² zur Diskussion gestellt. Der Entwurf umfaßt die Bestimmungsmethoden des Unverseifbaren, der Gesamtfettsäuren, der oxydierten, freien, festen und flüssigen, festen ungesättigten und gesättigten Fettsäuren, der Asche, der unlöslichen Verunreinigungen, der flüchtigen Bestandteile, des Wassers, der peroxydischen Verunreinigungen, der Mineralsäuren, der Seifen und der Phosphatide. Alle Arbeitsvorschriften sind abgedruckt. J. KOCH.

Zur Schnellbestimmung des Ölgehalts in Flachssamen und Sojabohnen haben W. H. HUNT, M. H. NEUSTADT, J. R. HART und L. ZELENY³ ein Verfahren mit dem elektronischen „Steinlite LOS-Unit-Tester“ angegeben, das letzten Endes auf der Bestimmung der Frequenzänderung eines Hochfrequenzschwingkreises beruht, die bei Änderung des Dielektrikums in einem dem Schwingkreis angehörigen Kondensator beobachtet wird, ein Verfahren, das bereits in vielen Gerätetypen Verwendung findet. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Analyse am festen Material wird dadurch eliminiert, daß die Samen mit o-Dichlorbenzol (120 ml je 80 g) eine genau festgelegte Zeit (4 min) in einer Spezialmühle gemahlen und gleichzeitig extrahiert werden und anschließend der Ölgehalt nach Abnutschen im Filtrat durch Vergleich der Frequenzänderung mit Eichlösungen bestimmt wird. Die Proben werden zuvor

¹ Fette u. Seifen **55**, 153–159 (1953). Chem. Lds.-U.-Amt, Münster/Westf.

² Fette u. Seifen **55**, 365–372 (1953). Chem. Landes-Unters.-Amt, Münster/Westf.

³ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 463–465 (1953). Dptm. Agriculture, Washington, D. C. (USA).

ohne Rücksicht auf ihren Feuchtigkeitsgehalt 4 min im Infrarotstrahler mit Luftstrom behandelt, da andernfalls gelatinöse und nicht filtrierbare Extrakte entstehen. Neben dem Ölgehalt kann auch der Wassergehalt durch Abtrocknen und Messen des Extrakts ermittelt werden, wenn er mehr als 5% beträgt. Der Fehler der Methode liegt bei 3% des Gehalts. Eine Einzelbestimmung läßt sich in 20 min, eine Serienanalyse entsprechend schneller durchführen.

K. CRUSE.

Zur Qualitätsprüfung von Ricinusbohnen auf Feuchtigkeit. Öl und freie Fettsäuren schlagen R. J. DEMINT, A. F. CUCULLU und C. L. HOFFPAUR¹ verbesserte Maßnahmen vor. Zur Aufbereitung der angelieferten Warenprobe benutzen sie mit zufriedenstellendem Erfolg eine Spezialmühle mit 12-Zahn-Messer², mit der ein Auspressen von Öl vermieden wird. — *Bestimmung von Feuchtigkeit und flüchtigen Stoffen.* Man trocknet 50 g-Muster der ungemahlenden Bohnen 4 Std bzw. 5 g der gemahlenden Bohnen 2 Std bei 130°C in einem Ofen mit Luftdurchsaugung. — *Bestimmung von Öl.* Eine erste Extraktion wird zunächst nach den offiziellen Methoden mit Tetrachlorkohlenstoff während 2 Std vorgenommen, dann mahlt man das eben behandelte Muster ein zweites Mal, diesmal in Mischung mit gesiebttem (60—80 mesh) Sand und zieht weitere 2 Std lang aus, um letzte Ölmengen zu erfassen. — *Freie Fettsäuren.* 20 g der gemahlenden Bohnen suspendiert man bei Raumtemperatur 30 min in 100 ml Methylalkohol unter öfterem Umrühren, filtriert dann und dampft das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf einem Dampfbade bis auf die letzten Alkoholsuren ab. Einen gewogenen Anteil des zurückgebliebenen Öls überführt man vorsichtig, so daß keine am Bodensitzenden nichttölgigen Reste erfaßt werden, in einen Kolben, in dem man mit 0,25 n Natronlauge und Phenolphthalein nach den „offiziellen Methoden“ bis zum beständigen rosa Endpunkt titriert. — Da die Möglichkeit von allergischen Erkrankungen gegeben ist, müssen empfindliche Personen bei der Verarbeitung von Ricinusbohnen Gummihandschuhe tragen und das Einatmen von Staub vermeiden.

H. ZELLNER.

Die Methoden zur Bestimmung von Fett in Futtermitteln haben W. A. C. CAMPEN und H. GEERLING³ kritisch geprüft. Sie empfehlen besonders zwei Methoden, die den von ihnen erhobenen Forderungen nach Genauigkeit, Erfafbarkeit auch des symplex gebundenen Lipids, rascher Durchführbarkeit und weitgehender Vermeidung von brennbaren Lösungsmitteln am besten entsprechen. Bei der ersten Methode wird die Substanz mit Säure behandelt und die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Aufschluß mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert: 10 g der Substanz werden in einem 500 ml-ERLENMEYER-Kolben 1 Std mit 100 ml 3 n Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen fügt man 125 ml 96%iges Äthanol, etwa 5 g Hexametaphosphat und genau 100 ml Tetrachlorkohlenstoff zu. Nach Verschließen des Kolbens mit einem Stopfen mischt man 5–10 min kräftig in einer Schüttelapparatur. Dann setzt man auf den Kolben einen doppelt durchbohrten Gummistopfen auf, der in der einen Bohrung ein U-förmig gebogenes Glasrohr aufnimmt, das mit seinem langen Ende bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, während das andere Ende in Höhe des Stopfens abschließt. In der anderen Bohrung befindet sich ein Glasrohr mit Schliffhahn, das nur wenig in den Kolben hineinragt. Nun wird der Kolben umgekehrt in ein entsprechendes Gestell gehängt, worauf man 50 ml der unteren Schicht in einen 50 ml-Meßkolben filtriert. Diese Menge wird aus

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 225–227 (1953). South Reg. Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

² Offic. Methods of AOCS., Aa 6-38.

³ Chem. Weekbl. **50**, 385–393 (1954) [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht (Holland).

einem getrockneten und gewogenen Kolben abdestilliert, der Kolben wird nach zweistündigem Trocknen zurückgewogen. Der sich aus dieser Wägung ergebende Fettgehalt bedarf wegen des Volumens des gelösten Fettes einer Korrektur, die aus folgender Tabelle zu entnehmen ist. — Die zweite Methode läuft auf eine titrimetri-

Gefundener Fett-																			
gehalt in %:	3	5	7	9	11	13	15	17	19	20									
Korrektur in %:	0,01	0,03	0,05	0,09	0,13	0,17	0,25	0,32	0,40	0,44									

sche Bestimmung der Fettsäuren nach der Verseifung hinaus. Als Vorteil wird vermerkt, daß damit Sterine, Kohlenwasserstoffe usw. nicht erfaßt werden. 10 g Substanz werden in einem 500 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 50 ml 2 n alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß 1 Std auf dem Wasserbad gekocht. Während des Abkühlens fügt man 25 ml 3 n Salzsäure zu. Nach weiterem Abkühlen werden noch 15 ml der gleichen Säure zugegeben. Man läßt noch 5 min abkühlen und schüttelt dann mit genau 100 ml Tetrachlorkohlenstoff aus (3 min im Schüttelapparat). Wenn die Trennung der Schichten nicht schnell genug erfolgt, fügt man noch 5 g Hexametaphosphat zu. Von der unteren Schicht zieht man in der gleichen Weise, wie bei der ersten Methode beschrieben, 50 ml ab, führt diese in einen 300 ml-Kolben über und spült mit Tetrachlorkohlenstoff nach. Man kocht 1 min, um störende Gase zu entfernen, und titriert nach Abkühlen und Zufügen von 50 ml neutralem Alkohol mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge gegen Alkaliblau B oder Thymolblau oder Thymolphthalein. Der Berechnung wird ein mittleres Molekulargewicht von 282 zugrunde gelegt. Für die Korrektur wegen des Volumens der gelösten Fettsäuren gilt die Tabelle der ersten Methode. In weiteren 25 ml der Tetrachlorkohlenstoffschicht kann die Summe: Fettsäuren + Unverseifbares gravimetrisch ermittelt werden. Bei der alkalischen Behandlung bildet sich aus Saccharose keine Säure, nur aus Glucose bei hoher Konzentration (20%) etwas und dann auch nur in einer zu vernachlässigenden Menge. Bei Lebertranen kann mit dieser Methode die Veränderung während der Lagerung verfolgt werden, da nach den Untersuchungen der Verf. die Abnahme der Fettsäuren mit der Lagerung auf die oxydativen Veränderungen zurückgeht. Eine Reihe von Tabellen bringen Vergleiche von Werten, die nach diesen beiden Methoden und nach anderen Verfahren gewonnen wurden. L. ACKER.

Für die Bestimmung des Ölgehaltes von Holzölprodukten empfehlen R. S. MCKINNEY und R. L. HOLMES¹ an Stelle der giftigen halogenierten Lösungsmittel oder der feuergefährlichen hochflüchtigen Petroleumdestillate die Verwendung der Petroleumfraktion vom Siedebereich 155–197°C mit verhältnismäßig hohem Flammpunkt (37°C). — Man versetzt 100 g der Petroleumnaphtha vom spez. Gew. 0,7817 bei 25°C in einem 300 ml-Becher mit 50 g der fein zerkleinerten Probe, rührt 10 min mit 800 Umdrehungen je Minute und filtriert durch einen BÜCHNER-Trichter mit Papiereinlage. Im Filtrat wird das spez. Gew. bei 25°C bestimmt. Der Ölgehalt wird Eichkurven entnommen, die getrennt mit Tungfrüchten (Holzölfrüchten), Preßkuchen, Filterkuchen aufgestellt werden, deren Ölgehalt nach einer Standardmethode bestimmt wurde. Ein Wassergehalt der Probe stört nicht. H. KURTENACKER.

Die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung in partiell hydriertem Holzöl war Gegenstand einer Untersuchung von R. W. PLANCK, F. C. PACK, D. C. HEINZELMAN, M. F. STANSBURY und R. T. O'CONNOR². Die Verf. wendeten die kürzlich

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 172–174 (1954). U. S. Tung Oil Labor., Bogalusa, La.

² J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 598–599 (1953). South. Reg. Res. Lab., New Orleans, La. (USA.).

von R. T. O'CONNOR, D. C. HEINZELMAN, F. C. PACK und R. W. PLANK¹ mitgeteilte spektrophotometrische Methode zur Ermittlung von *Linolsäure* und *konjugierten Diensäuren* in Gegenwart großer Mengen von *Elaöstearinsäure* an. Den Gehalt an Mehrfachbindungen bestimmt man durch quantitative Hydrierung nach F. C. PACK, R. W. PLANCK und F. G. DOLLEAR² und überprüft durch das neue Bromierungsverfahren von R. W. PLANK, F. C. PACK und L. A. GOLDBLATT³. Den Gehalt an gesättigten Fettsäuren stellt man durch ein modifiziertes Verfahren von S. H. BERTRAM⁴ fest. Man wägt etwa 35 g Holzöl, entsprechend 1,0–1,5 g gesättigter Fettsäuren, in 500 ml-Kolben ein und versetzt mit 15 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge je Gramm Öl. Nach 25 min langem Kochen unter Rückfluß überführt man in eine Kasserole, verdünnt mit Wasser und entfernt den Alkohol auf dem Dampfbad. Man fügt je Gramm Öl 1 ml 50%ige wäßrige Kalilauge und ausreichend Wasser zu. Die so erhaltene Seifenlösung bringt man tropfenweise mittels Scheidetrichter in eine Kaliumpermanganataufschwemmung (200–300 g in 500 ml Wasser) in einen 4-l-Becher unter Rühren und Kühlen. Die Seifenlösungszugabe und die Kühlgeschwindigkeit reguliert man so, daß die Temperatur unterhalb 40° C bleibt. Ist die Zugabe der Seifenlösung beendet, beläßt man das Reaktionsgemisch 16–20 Std bei Raumtemperatur, bevor mit Schwefelsäure angesäuert wird. Den Permanganatüberschuß reduziert man mit Schwefeldioxyd. Die gesättigten Fettsäuren extrahiert man aus der Lösung in üblicher Weise und reinigt die langkettigen Säuren über die Magnesiumseifen nach der Modifikation von K. A. PELIKAN und J. D. VON MIKUSCH⁵. Der Gehalt an Isolinolsäure (C_1) in Prozenten errechnet sich aus der Formel $C_1 = 1,097 \cdot JZ - 2,014 C_e - C_1 - C_d + 0,986 C_s - 94,00$. Es bedeuten darin JZ die Jodzahl des Öls, C_e den Gehalt an Elaöstearinsäure, C_1 den an konjugierbarer Linolsäure, C_d den an konjugierten Diensäuren und C_s an gesättigten Säuren. Die Monoäthensäuren berechnen sich aus $C_{m.o} = 95,4 - C_e - C_1 - C_d - C_1 - C_s$.

H. FREYTAG.

Hydroperoxyde in Fettsäureestern lassen sich nach einer neuen Methode von C. O. WILLITS, C. RICCIUTI, C. L. OGG, S. G. MORRIS und R. W. RIEMENSCHNEIDER⁶ polarographisch bestimmen, d. h. die Polarographie kann auch z. B. zur Untersuchung der Autoxydationskinetik von Ölen herangezogen werden. — Wird in üblicher Weise in 0,3 m Lithiumchloridlösung in Methanol-Benzolgemisch 1:1 ($m = 4,63 \text{ mg sec}^{-1}$, $t = 1,47 \text{ sec}$, $m^{1/2}t^{1/2} = 2,96 \text{ mg}^{1/2}\text{sec}^{-1/2}$, bei 25° C und offenem Stromkreis gemessen) polarographiert⁷, dem 0,2–0,5 g je 40 ml autoxydiertes Methyloleat zugesetzt sind, so tritt bei –0,8 V gegen die gesätt. Kalomel-elektrode (und um iR korrigiert) eine Stufe auf, die dem Gehalt an organischen Hydroperoxyden proportional ist⁸, wie an bekannten Zusätzen von p-Menthanhydroperoxyd zu autoxydiertem Methyloleat bewiesen werden kann. Die Halbstufenpotentiale sind identisch und die Stufenhöhen sind additiv (Diffusionsstromkonstante 5,85 ± 0,05). Bezeichnet man den an der autoxydierten Oleatprobe gemessenen Diffusionsstrom in μA mit i_d bei der Konzentration c und den Diffusionsstrom einer an der gleichen Capillare gemessenen Hydroperoxyd-Standard-

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 182 (1953); vgl. diese Z. **142**, 156 (1954).

² J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 227 (1952); vgl. diese Z. **142**, 157 (1954).

³ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 417 (1953); vgl. diese Z. **143**, 149 (1954).

⁴ Z. dtsh. Öl- u. Fettind. **45**, 733 (1925); vgl. diese Z. **79**, 311 (1930).

⁵ Oil and Soap **15**, 149 (1938); vgl. diese Z. **118**, 134 (1939/40).

⁶ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 420–423 (1953). East. Region. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

⁷ WILLITS, C. O., C. RICCIUTI, H. B. KNIGHT and D. SWERN: Analyt. Chemistry **24**, 785 (1952).

⁸ Auch Diketostearinsäuren weisen diese Stufe auf, liegen hier jedoch nicht vor.

lösung (in μ A 0,001 m l) mit K , so kann der polarographische Peroxydgehalt in mVal je Kilogramm Probe aus der Beziehung $x = 2000 i_d K c$ berechnet werden.

Die Methode führt zu interessanten Ergebnissen über den Ablauf einer Oxydation, der an einer Probe Methyloleat mit 7,7% Peroxydgehalt (chemisch bestimmt) untersucht wird, die 296 Std lang bei $80 \pm 1^\circ \text{C}$ von Sauerstoff mit der Geschwindigkeit von 1 ml sec durchperlt und fortlaufend zu gegebenen Zeitpunkten polarographisch analysiert wird und bei der gleichzeitig chemisch der Peroxydgehalt, die Jodzahl und der Gesamtsauerstoffgehalt bestimmt werden. Das Ergebnis bestätigt, daß die polarographische Analyse für den Hydroperoxydgehalt spezifisch ist.

K. CRUSE.

Harzsäuren neben Fettsäuren in Seifen können nach einer nach K. METZL und J. MRVA¹ ausgearbeiteten Methode bestimmt werden, ohne daß das Molekulargewicht der Harzsäuren bekannt sein muß. Es werden 2 Ausführungsformen für die Methode angegeben. — *Ausführungsform I* (durch Fällung der Silbersalze der Harzsäuren). Etwa 1 g des auf übliche Weise aus Seife freigesetzten Gemisches der Harz- und Fettsäuren wägt man in einen vakuumfesten ERLÉNMEYER-Kolben mit Schliff (z. B. Jodierkolben nach HANUŠ) ein, fügt 30 ml Toluol (p. a.) zu und löst völlig durch mäßiges Umschwenken. Dann versetzt man unter weiterem Umschwenken mit 2 g fein gepulvertem, trockenem Silberoxyd, wobei direktes Sonnenlicht vermieden wird. Das Silberoxyd muß in der Lösung gleichmäßig verteilt sein und soll sich nicht auf dem Gefäßboden ansammeln. Hierauf schließt man den Kolben an das Vakuum an und erwärmt seinen Inhalt 5 min lang unter kräftigem Schwenken durch Tauchen in heißes Wasser. Schon bei Anwesenheit geringer Harzsäuremengen entsteht ein dichtes Gel. Dann schüttelt man den nun verschlossenen Kolben einige Minuten lang und destilliert das Toluol im Vakuum unter ständigem Schwenken des Kolbens und gelegentlichem Eintauchen in Wasser von $50-60^\circ \text{C}$ ab. Den Rückstand trocknet man 1 Std lang im Vakuum bei $50-60^\circ \text{C}$, läßt dann den verschlossenen Kolben auskühlen, fügt 20–25 ml wasserfreien Äthylester zu, schließt den Kolben wieder und schüttelt 5 min gründlich. In dieser Zeit muß die ganze Masse von den Kolbenwandungen entfernt und zerkleinert sein. Wenn dies noch nicht der Fall sein sollte, schüttelt man mit etwas reinem Sand. Man filtriert dann durch ein mit Äther extrahiertes, in einem Platin- oder Pergamentkonus befindliches Filter unter Saugen in einen ERLÉNMEYER-Kolben und wäscht mit Äther nach. Aus dem gelben bis braunen Filtrat destilliert man den Äther ab und trocknet den Rückstand 1 Std im Vakuum bei 67°C . Die harzsauren Silbersalze zersetzt man durch halbstündiges Erwärmen mit Salzsäure (1:1), kühlt ab, schüttelt die Harzsäuren mit Äther aus, entfernt den Rest Salzsäure, destilliert den Äther ab und wägt den bei $100-105^\circ \text{C}$ getrockneten Rückstand aus. — *Ausführungsform II* (Verseifung mit Natronlauge). 2–4 g der trockenen Seife, je nach zu erwartendem Harzgehalt, werden im geschlossenen ERLÉNMEYER-Kolben mit Schliff mit 20 ml absolutem Alkohol auf dem Wasserbad auf etwa 80°C erwärmt. Es lösen sich die Harzseifen und ein Teil fettsaurer Salze. Nach dem Auskühlen fügt man wasserfreien Äthylester zu, vermischt und läßt 24 Std stehen. In dieser Zeit sind die Natriumsalze der Harzsäuren gelöst und die der Fettsäuren ausgefällt. Den Niederschlag dekantiert man mit einem 5:1-Gemisch von wasserfreiem Äther und absolutem Alkohol und vereint dieses Lösungsmittel mit der ätheralkoholischen Lösung der Harzseifen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zerlegt man den Rückstand mit Salzsäure, äthert aus, wäscht den Ätherextrakt mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, destilliert den Äther ab und wägt dessen Rückstand. — Alle Ergebnisse sind sehr genau.

H. FREYTAG.

¹ Chem. Listy 47, 1099–1100 (1953) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synth., Prag.

Der Bleigehalt von Bleiseifen und ähnlichen in der Anstrichtechnik verwendeten Trockenmitteln, wie Bleinaphthenat, Bleilinoalat, -linoresinat, -resinat, läßt sich nach D. A. SKOOG und R. L. FOCHT¹ auch ohne vorherige Abtrennung des Bleis *polarographisch* ermitteln, wenn in wäßriger Dodecylammoniumacetatlösung aufgenommen wird, in der eine klare Lösung entsteht und in der beim Polarographieren der Konzentration an Blei proportionale Stufen beobachtet werden. Die Analyse gestaltet sich sehr einfach, da der Zusatz eines Maximumunterdrückers nicht erforderlich ist und die Halbstufenpotentiale der einzelnen Verbindungen in 0,1 m Dodecylammoniumacetatlösung sämtlich zwischen -0,484 und -0,505 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelektrode und um iR korrigiert) liegen, was für eine gleichmäßige und schnelle Einstellung eines Dissoziationsgleichgewichts spricht. — *Arbeitsweise.* 0,05—0,1 g werden in genau 25 ml 0,1 m Dodecylammoniumacetatlösung so lange geschüttelt, bis die Lösung klar ist, dann wird mit Stickstoff durchspült (das Abziehen von Dämpfen beeinflusst die Analyse nicht) und bei konstanter Temperatur von -0,2 bis -1,0 V polarographiert. Die Stufenhöhe bei -0,5 V, um den Wert der Blindprobe korrigiert, wird mit der an Bleiacetatlösungen gewonnenen Eichkurve ausgewertet. Der Vorteil der Methode liegt in der Einfachheit (20 min je Einzelbestimmung). Die Ergebnisse sind auf 1% genau, nur bei den Resinaten, die sich nicht klar lösen, treten große Fehler auf. Andere Metalseifen (Fe, Co, Mn und Zn) lassen sich nach diesem Verfahren nicht analysieren, wohl aber Kupferseifen, über die noch berichtet werden soll. K. CRUSE.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Cholesterin (CH) und Triterpenalkoholen (TA) in Wollwachs kann nach F. E. LUDDY, A. TURNER jr. und J. T. SCANLAN² in einem Arbeitsgang nach folgendem Verfahren durchgeführt werden: Als *Reagens* zur Durchführung der LIEBERMANN-BURCHARD-Farbreaktion dient eine unter Eiskühlung hergestellte Mischung von 1 Vol konzentrierter Schwefelsäure und 4 Vol Acetanhydrid, der bei 0° C je 2,5 Vol Eisessig und nach FIESER gereinigtes 1,4-Dioxan zugesetzt werden (nur 1 Tag haltbar). 10 ml einer Lösung von 10 mg des Unverseifbaren von Wollfett (Mischung der freien Wollwachsalkohole) in 100 ml Chloroform werden bei 0° C mit 5 ml Reagens gemischt und unter gutem Verschuß im Dunkeln bei 20—25° C stehen gelassen. Nach 30 min wird die Lichtabsorption der Reaktionslösung bei 550 m μ (für TA) und 630 m μ (für CH) gemessen, wobei der Leerwert mit einer Mischung von 10 ml CHCl₃ und 5 ml Reagens ermittelt wird. Zur Bestimmung beider Substanzen in unverseiftem Wollwachs wird die Einwaage auf 20 mg erhöht und die Messung bereits nach 10 min Stehen durchgeführt. Zur Bestimmung von CH allein werden 200 mg Wollwachs (genau gewogen) in 100 ml absolutem Äthanol (gegebenenfalls unter Zusatz von 20% Dioxan) gelöst. 5 ml dieser Lösung werden nach bekanntem Verfahren verseift und nach Neutralisation mit 2 ml einer 1%igen Lösung von Digitonin in 80%igem Äthanol versetzt. Der nach mehrfachem Aufkochen nach wenigstens 2 Std, besser über Nacht ausfallende Niederschlag wird mit 2400 U/min 5 min lang zentrifugiert und nach dem sorgfältigen Abtrennen der Flüssigkeit mit einer Mischung gleicher Teile Aceton und Äther gewaschen. Er wird nach dem Trocknen in 12,5 ml Eisessig gelöst, durch Spülen mit Chloroform quantitativ in einen Meßkolben übergeführt und mit CHCl₃ auf 100 ml ergänzt. 10 ml dieser Lösung werden mit 5 ml Reagens versetzt und wie beschrieben weiterbehandelt. Die Messung der optischen Dichte bei 630 m μ ergibt den CH-Gehalt. K. SÖLLNER.

¹ Analyt. Chemistry **25**, 1922—1924 (1953). Univ. Stanford, Calif. (USA).

² Analyt. Chemistry **25**, 1497—1499 (1953); **26**, 491 (1954). East. Region. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

Ein von H. DUEWELL¹ angegebenes Verfahren zur *colorimetrischen Bestimmung von Cholesterin und Triterpenalkoholen im Unverseifbaren von Wollfett* beruht ebenfalls auf der LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion und ist eine Modifikation der Methode von E. LEDERER und P. K. TCHEN². *Ausführung.* 0,3 ml der in alkohol-freiem Chloroform gelösten Probe werden mit 10 ml Chloroform verdünnt und mit 5 ml LIEBERMANN-BURCHARD-Reagens (1 Vol. Schwefelsäure + 9 Vol. Essigsäure-anhydrid) versetzt. Nach 30 min wird die Lichtabsorption der Farblösung bei 460 m μ (Triterpenalkohole) und 620 m μ (Cholesterin) gemessen. Gleichzeitig werden Standardlösungen mit bekanntem Gehalt an Triterpenalkoholen und Cholesterin untersucht. Die Einzelheiten des Verfahrens mögen dem Original entnommen werden.

H. SPERLICH.

Zum Nachweis von Polytran modifiziert E. HUGEL³ das Verfahren von F. JAKOBSEN⁴, das auf der Unlöslichkeit der bei der Polymerisation sich bildenden dimeren und polymeren Glyceride in Propylalkohol bei einer Temperatur von + 5 bis + 20° C beruht. — *Arbeitsweise.* Man löst 2 ml des wasserfreien Öls in einem vollständig trockenen Schilffzylinder mit n-Propylalkohol (auffüllen zu 20 ml) durch Schütteln vollständig auf. Ist die Lösung nach einiger Zeit milchig getrübt, so ist polymerisiertes Öl vorhanden. Bei stärker polymerisierten Ölen bilden sich zwei Schichten aus, je nach Höhe dieser Schichtbildung können auch quantitative Angaben über den Gehalt an Polyölen gemacht werden. Die Temperatur soll 20° C nicht übersteigen, gegebenenfalls muß auf - 5° C gekühlt werden. Der Nachweis kann sowohl auf Trane als auch auf polymerisierte Pflanzenöle angewandt werden.

DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung reduzierender Polymerer bei der Hydrolyse der Cellulose überprüfte G. NOTO LA DIEGA⁵ die Hypojoditmethode nach R. WILLSTÄTTER und G. SCHÜDEL⁶, die Kupfermethode von P. A. SHAFFER und M. SOMOGYI⁷ sowie die Kupfermethode von G. BERTRAND⁸ und gelangte durch den Vergleich zu der Schlußfolgerung, daß die Kupfermethoden dem Hypojoditverfahren vorzuziehen sind. Besonders geeignet ist die Mikromethode von SHAFFER und SOMOGYI, wenn Hydrolysate vorliegen, die reich an Zersetzungsprodukten sind, da die Methode praktisch unempfindlich gegen Nichtzuckerstoffe ist.

H. FREYTAG.

Bei der Bestimmung der Carbonylgruppen in Oxycellulosen nach der Methode von E. GLADDING und C. B. PERVES⁹ durch Kondensation mit Hydroxylamin-chlorhydrat werden erhöhte Resultate erhalten, da die Lactongruppen in der Oxy-cellulose mit NH₂OH · HCl Hydroxamsäuren bilden. Um diesen störenden Einfluß zu eliminieren, wird nach E. D. KAVERZNEVA und A. S. SALOVA¹⁰ die Kondensation bei pH 3–4 und in alkoholischer Lösung durchgeführt. Unter diesen Bedingungen reagieren nur die Carbonylgruppen. — *Reagenzlösung.* Man löst 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 240 ml 96%igem Alkohol, der 5 ml Wasser und 6 ml 0,2%ige alkoholische Lösung von Bromphenolblau enthält. Zu der erhaltenen gelben Lösung wird

¹ Analyt. Chemistry **25**, 1548–1550 (1953). Commonw. Sci. and Ind. Res. Organis., Melbourne (Australien).

² Bull. Soc. Chim. biol. **27**, 419 (1945).

³ Fette u. Seifen **55**, 544–545 (1953) Hamburg.

⁴ Tidskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **1944**, Nr. 6, 52.

⁵ Ann. Chimica **44**, 168–182 (1954). Univ. Palermo (Italien).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 780 (1918); vgl. diese Z. **60**, 53 (1921).

⁷ J. biol. Chemistry **100**, 695 (1933); vgl. diese Z. **109**, 228 (1937).

⁸ Bull. Soc. chim. France **35**, 1285 (1906); vgl. diese Z. **54**, 286 (1915); **56**, 197 (1917).

⁹ J. Paper Trade **116**, 26 (1943).

¹⁰ Ž. anal. Chim. **8**, 365–369 (1953) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR., Moskau.

tropfenweise 0,2 n Natronlauge bis zur grünroten Färbung (pH 3,2—3,4) zugegeben. Die Reagenslösung muß frisch und kurz vor der Analyse hergestellt sein. — *Analyse.* 2–3 g Oxycellulose werden in 60 ml Reagenslösung 2 Std bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man filtriert danach und titriert 50 ml Filtrat mit 0,1 n Natronlauge bis zur grünroten Färbung (Verbrauch A ml 0,1 n NaOH-Lösung). Genauere Ergebnisse werden erhalten bei der potentiometrischen Titration bis pH 3,2. Der Prozentgehalt x an Carbonylgruppen in der Oxycellulose errechnet sich

$$\text{zu: } x = \frac{A \times 0,0028 \times 1,2 \times 100}{\text{Einwaage in g}}.$$

A. TROFIMOW.

Mit der Mikrobestimmung von Alkoxygruppen in Celluloseäthern nach der von F. VIEBÖCK und C. BRECHER¹ abgeänderten Methode von ZEISEL befassen sich W. C. EASTERBROOK und J. B. HAMILTON² und empfehlen einige Verbesserungen. An der Apparatur verlegen sie den üblicherweise zwischen Siedekölbchen und Kühler befindlichen Schliff über den Kühler, um ihn der ätzenden Wirkung der heißen Jodwasserstoffdämpfe zu entziehen und die bekannte Schwierigkeit beim Lösen der Schliffverbindung nach Beendigung der Analyse zu beseitigen. Zum Einführen der Substanz benötigt man dann allerdings einen langstieligen Wägelöffel, der während der Analyse in der Apparatur verbleibt (vgl. Abbildung im Original). Den lästigen Siedeverzug vermeidet man weitgehend, wenn der Boden des Siedekölbchens besonders dünnwandig ist. Um Joddämpfe und Schwefelwasserstoff aus dem alkoxyjodidhaltigen Kohlendioxidstrom sicher zu entfernen, enthält die Waschvorlage einen Spiraleinsatz, der den Weg des Gases in der Waschflüssigkeit verlängert. Die Füllung des Siedekölbchens besteht aus 5 ml analysenreiner Jodwasserstoffsäure (D 1,7) mit einem Zusatz von 0,1 ml 30%iger unterphosphoriger Säure (um während der Analyse entstehendes Jod sofort wieder zu Jodwasserstoff zu reduzieren), und 2,5 ml Phenol, das als Dispersionsmittel für Celluloseäther dienen soll. Als Waschflüssigkeit hat sich am besten eine Mischung von 1 ml 5%iger Cadmiumsulfatlösung, 1 ml 5%iger Natriumthiosulfatlösung und 2 ml 20%iger Natriumacetatlösung (als Puffer gegen Mineralsäure) bewährt. — Analysiert man Äthylcellulose als Film, so erhält man schwankende Werte. Fein gepulvertes Material liefert dagegen übereinstimmende Ergebnisse. Da beim Trocknen von Äthylcellulose an der Luft im Trockenschrank bei 100° C Äthoxylverluste auftreten, trocknet man sie besser im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° C.

F. NEUMANN.

Zur Schnellbestimmung des Stärkegehaltes in Weizennebenprodukten schlägt R. A. D'ARCY³ eine Methode vor, bei der nach dem Hydrolysieren der löslichen Kohlenhydrate und der Stärke mit Salzsäure der Stärkegehalt bestimmt wird aus der Differenz der Glucosemenge vor und nach einer fermentativen Behandlung mit Hefe. Auf Grund der Menge der nichtvergorenen Zucker kann eine Aussage über den Gehalt an Pentosen und Pentosanen gemacht werden. Mit Hilfe dieser Methode kann, wie an praktischen Beispielen gezeigt wird, die Leistungsfähigkeit verschiedener Müllereibetriebe überprüft werden. — *Arbeitsvorschrift.* Man behandelt jeweils 1 g Substanz in zwei 50 ml-Zentrifugengläsern 10 min lang unter gelegentlichem Rühren mit verd. Salzsäure (20%ige Salzsäure mit Zusatz von 0,5 ml Teepol⁴ je Liter), zentrifugiert, filtriert die überstehende Flüssigkeit ab und verfährt noch 2mal in derselben Weise. Den Rückstand aus den Zentrifugengläsern und vom

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3207 (1930); vgl. diese Z. **88**, 137 (1932).

² Analyst (London) **78**, 551–558 (1953). Imper. Chem. Ind. Ltd., Stevenston, Ayr. (England).

³ Cereal Chem. **31**, 37–42 (1954). Port Milling Co., Ltd., Dublin (Irland).

⁴ Teepol — Fettalkoholsulfonat; vgl. diese Z. **138**, 436 (1953); **144**, 294 (1955)

Filterpapier gibt man mit 180 ml Wasser in einen 500 ml-ERLENMEYER-Kolben, fügt 20 ml Salzsäure (1,125) zu und hält nach Zugabe von Siedesteinchen 2½ Std im gelinden Sieden. Nach dem Abkühlen ergänzt man in einem Meßkolben zu 250 ml, filtriert, neutralisiert 15 ml des Filtrats mit festem Natriumcarbonat gegen Methylorange und bestimmt den Reduktionswert nach SCHOORL. Weitere 150 ml des Filtrats werden in einem 400 ml-Becherglas mit 30% iger Natronlauge, zuletzt mit 0,1 n Natronlauge, auf pH 6,0 eingestellt und mit 1 g Bäckerhefe versetzt. Das Gemisch wird 16 Std lang bei 30° C der Fermentation unterworfen. Anschließend kühlt man auf 20° C, ergänzt das Volumen zu 250 ml, zentrifugiert und bestimmt den Reduktionswert nach SCHOORL in 25 ml des Zentrifugates. Die angewandten aliquoten Teile der Anfangslösung sind 120 mg der Probe äquivalent. Die verbrauchten Milliliter Thiosulfatlösung (die man nach Abzug vom Blindwert erhält) vor und nach der Fermentation ergeben den Glucosegehalt. Den Stärkegehalt erhält man aus folgender Beziehung: % Stärke = $(0,93 G \times 100)/120 = 0,775 G$, worin $G = \text{mg Glucose}$ bedeutet. — Für den annähernden Gehalt an Endosperm oder Mehl gilt: $x = (0,93 G \times 100 \times 100) / (120 \times 69,3) = 1,12 G$. — Für die Berechnung unlöslicher Pentosane wird folgende angenäherte Beziehung angeführt: Unl. Pentosane mg Pentosen = 0,73 unter Berücksichtigung, daß Xylose und Arabinose denselben Reduktionswert wie Glucose besitzen. Als Fehlergrenze wird + 2% angegeben.

DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung von Pentosan in hochgereinigten Holzzellstoffen untersuchen E. D. SMITH und L. N. ROGERS¹ den Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen bei der Destillation von Zellstoff mit Salzsäure nach dem TAPPI-Standard T 223 m-48. Bei pentosanarmen Zellstoffen fällt gegenüber dem wenigen aus Pentosan gebildeten Furfurol die Menge des aus der Cellulose entwickelten Oxymethylfurfurols erheblich ins Gewicht. Ihre Berücksichtigung ist daher besonders wichtig. Bei ihren Versuchen bestimmten die Verf. die Summe beider Aldehyde spektrophotometrisch nach G. A. ADAMS und A. E. CASTAGNE², das Furfurol allein colorimetrisch mit Anilinaacetat. Es zeigte sich, daß die Furfurolausbeute um so größer wird, je langsamer man destilliert, und daß dann alles überhaupt erzielbare Furfurol schon in einer kleineren Gesamtdestillatmenge vorliegt. Im Gegensatz dazu hängt die Bildung des Oxymethylfurfurols nur wenig von der Destillationsgeschwindigkeit ab, ist unabhängig vom Pentosangehalt des Zellstoffes, und seine Gesamtmenge steigt proportional mit dem Destillatvolumen. Von der Säurekonzentration hängt die Aldehydbildung in der Weise ab, daß 12% ige Salzsäure ein Maximum an Furfurol liefert, während die Oxymethylfurfurolausbeute mit Erhöhung der Säurekonzentration noch weiter ansteigt. Um ein Destillat mit möglichst viel Furfurol und möglichst wenig Oxymethylfurfurol zu erhalten, schlagen die Verf. für pentosanarme Zellstoffe die folgenden Abänderungen der TAPPI-Methode vor: Destillationsgeschwindigkeit 1,5 statt 3,0 ml/min, Destillatvolumen 200 statt 300 ml und statt der Aldehydtitration mit Bromid-Bromatlösung Messung der Absorption des 1 : 10 mit Wasser verdünnten Destillates gegen reines Wasser bei 277,5 m μ (Auswertung mit Eichkurve von reinem Furfurol in Wasser). Vom Ergebnis zieht man einheitlich 2 mg (bei 1000 mg Zellstoffeinwaage) ab für Oxymethylfurfurol. Die vollständige Berechnungsformel lautet:

$$\% \text{Pentosan} = \frac{(g \text{ Gesamtaldehyde} - 0,002) \cdot 100}{g \text{ Zellstoffeinwaage} \cdot 0,727}$$

wobei 0,727 den theoretischen Umrechnungsfaktor von Pentosan auf Furfurol darstellt.

F. NEUMANN.

¹ Analyt. Chemistry **25**, 931—933 (1953). Buckeye Cotton Oil Co., Memphis, Tenn. (USA).

² Canad. J. Res. **26**, 314 (1948).

Für die Bestimmung von Magnesium mit Thiazolgelb in Pflanzen empfehlen S. SAMSON und S. IJLSTRA¹ eine Abänderung der Methode von H. Y. YOUNG und R. F. GILL², da diese in verschiedener Hinsicht nicht befriedigte. Die vorgeschlagene Abänderung bezieht sich hauptsächlich auf die Anwendung eines gemischten Reagenses, das alle erforderlichen Zusätze enthält. Dadurch wird eine größere Beständigkeit der Farbtintensität erreicht als bei der früheren Arbeitsweise. Setzt man außerdem das Reduktionsmittel p-Methylaminophenol (Metol) zu, so erhöht sich die Stabilität der Färbung zusätzlich, so daß die Farbe mindestens 1 Std unverändert bleibt. Die Arbeitsvorschrift gilt zunächst für Magnesiummengen von 10–100 µg MgO, doch können auch Gehalte von 1–10 µg MgO sehr gut bestimmt werden. — *Ausführung.* Die Vorbehandlung (Veraschung) des Pflanzenmaterials geschieht wie bei YOUNG und GILL². 10 ml der erhaltenen Lösung versetzt man mit 10 ml Mischreagens und fügt 2 ml Kompensationslösung nach YOUNG und GILL zu. Man photometriert nach ungefähr 25 min und entnimmt den Magnesiumgehalt der Eichkurve, die keine genaue Gerade ist. — *Mischreagens.* Man mischt wäßrige Lösungen von Thiazolgelb (0,03%), Hydroxylaminhydrochlorid (2%), Metol (1%), Polyvinylalkohol (2%) und Natriumhydroxyd (10 n) im Volumenverhältnis 1 : 2 : 1 : 2 : 4. Der Zusatz der Natronlauge muß *langsam* unter ständigem Schütteln erfolgen, da sonst bleibende Trübung auftritt. H. KURTENACKER.

Ein einfaches Verfahren zur spektrographischen Bleibestimmung in Zweigproben von verschiedenen Baumarten nach der Lichtbogenmethode beschreibt J. R. BUTLER³. *Ausführung.* Zwischen 2 Spektralkohlen von 5 mm $\varnothing$, die senkrecht mit einem Abstand von 14 mm übereinanderstehen, wobei die untere Kohle die Anode bildet, wird ein Lichtbogen mit 9 A Stromstärke, erzeugt. Es wird nur ein 1,5 mm langer Teil des Bogens unmittelbar unter der Kathode unter Verwendung eines Hilger-Spektrographen photographiert. Die lufttrockene Zweigprobe (etwa 3 cm lang, 3 mm $\varnothing$) wird mit einer Nickeltiegelzange langsam und stetig in den unteren Teil des Bogens gebracht. Man belichtet 30 sec. Die aufgenommenen Linien liegen im Bereich zwischen 2750 und 2950 Å. Testaufnahmen wurden mit Zweigproben von bekannten Bleigehalten unter den gleichen Bedingungen gemacht. Die untere Erfassungsgrenze bei halbquantitativer Auswertung durch visuellen Vergleich der Linienintensitäten lag bei 0,001% Pb in der Asche, bzw. 0,00004% im trockenen Material (Pb 2833,07 Å). Bei 0,005% Bleigehalt sind die Werte auf $\pm 50\%$ reproduzierbar, bei größeren Gehalten sind die Fehler etwas größer. Diese Fehler sind zu vertreten, da es sich um eine schnelle Methode zur Aufdeckung von Blei-„Anomalien“ bei geochemischen Untersuchungen handelt. H. POHL.

Zur Bestimmung von Stickstoffverbindungen in Pflanzenextrakten beschreiben J. E. VARNER, W. A. BULEN, S. VANECKO und R. C. BURRELL⁴ eine Methode, die eine einfache und rasche Bestimmung von Ammonium-, Amid-, Nitrit- und Nitratstickstoff ermöglicht. Bei Verwendung einer Halbmikro-KJELDAHL-Apparatur und unter Einhaltung bestimmter Bedingungen können diese Verbindungen quantitativ als Ammoniak erhalten werden. Eine restlose Erfassung des Amidstickstoffs (Asparagin, Glutamin) erreicht man durch die Anwendung von konz. Alkali. Zur Trennung

¹ Chem. Weekbl. 1954, 213–218 [Holländisch]. Landbouwproefstation en Bodenkundig Inst. T.N.O., Groningen.

² Analyt. Chemistry 23, 751 (1951); vgl. diese Z. 136, 399 (1952).

³ Analyst (London) 79, 103–104 (1954). Rothamsted Exper. Stat., Harpenden, Herts. (England).

⁴ Analyt. Chemistry 25, 1528–1529 (1953). State Univ., Columbus, Ohio (USA)

von Nitrit und Nitrat gibt man nach G. SZABÓ und L. BARTHA¹ einen Silberkatalysator zu. Während die Reduktion von Nitrit zu Ammoniak mit Eisenhydroxyd sehr schnell verläuft, wird zur Reduktion von Nitrat zu Nitrit der Katalysator benötigt. — *Arbeitsweise.* Die in Wasser, besser in 70%igem Alkohol (1—20 ml) gelöste Probe gibt man in den Destillationskolben, und spült mit 5 ml Boratpuffer nach (gesättigte Lösung von Natriumtetraborat von pH 10). Man erwärmt auf dem Wasserbad auf 50—55° C und destilliert in 5—10 min den gesamten Ammoniumstickstoff in eine Vorlage, die 4%ige Borsäurelösung enthält. Man titriert das Destillat mit 0,01 n Schwefelsäure. Nach Anbringen einer neuen Vorlage, die ebenfalls Borsäure enthält, fügt man 15 ml 40%ige Natronlauge zur Probe und destilliert im Wasserdampfstrom bei 100° C. Nach 2—4 min wird die Vorlage abermals ausgewechselt, 5 ml 20%ige Eisensulfatlösung werden zur Probe gegeben und die Destillation wird fortgesetzt. Nachdem wiederum 2—4 min destilliert wurde, wird die Vorlage nochmals ausgewechselt, 5 ml gesätt. Silbersulfatlösung werden zugegeben und ebenfalls 2—4 min destilliert. — Störungen werden bei dieser Methode durch die Gegenwart von reduzierenden Zuckern, wie z. B. Glucose hervorgerufen. Man kann sie umgehen durch Anwendung von Ionenaustauschern. Verf. empfehlen ein Gemisch von Dowex 1 und Dowex 50. Bei einem zu niedrigen Nitritgehalt wird die Bestimmung des Nitrits zweckmäßig in einer getrennten Probe durchgeführt. In diesem Falle kann eine Störung durch Glucose umgangen werden, indem man mit Kupfertartrat alkalisch oxydiert. Störungen, die infolge Hydrolyse von Proteinen und Zerstörung der Aminosäuren in stark alkalischem Medium auftreten, sind sehr gering.

DORIS HEILIGMANN.

Bei der Bestimmung von Fluor in Pflanzen, die reich an Kieselsäure sind, z. B. Gras, fanden L. F. REMMERT, T. D. PARKS, A. M. LAWRENCE und E. H. McBURNEY², daß die AOAC-Methode³, bei der die Substanz mit Ätzkalk geglüht und danach das Fluor mit Perchlorsäure destilliert wird, mit steigenden Einwaagen verhältnismäßig immer niedrigere Fluorwerte ergibt. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, daß einerseits beim Glühen in Gegenwart von Kieselsäure offenbar Verbindungen entstehen, in denen das Fluor der Perchlorsäuredestillation widersteht und daß andererseits, wenn Kieselsäuregel vor der Destillation zugesetzt wurde, dieses durch Adsorption des Fluors die Destillation stark verzögert. Die erste der beiden Störungen beseitigt man, indem man nach dem Glühen mit Kalk den Rückstand mit Natriumhydroxyd schmelzt, die zweite gleicht man dadurch aus, daß man länger destilliert (500 statt 250 ml Destillat). — *Ausführung.* Eine 5—10 g Trockensubstanz entsprechende Einwaage bedeckt man in einem Nickel- oder Inconeltiegel mit soviel Kalkmilch, daß nach dem Glühen noch ein geringer Basenüberschuß verbleibt, trocknet, verkohlt bei mäßiger Hitze und verascht bei 600° C. Den Rückstand schmelzt man mit 5 g, notfalls auch mehr Natriumhydroxyd während mindestens 5 min bei 650—700° C. Die Schmelze löst man nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser und überführt die trübe Lösung in einen Destillierkolben, wo man mit 60%iger Perchlorsäure die Basen neutralisiert und noch 35 ml Säure im Überschuß hinzutut. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Silberperchlorat oder -sulfat destilliert man mit Wasserdampf bei 135—139° C bis zu einem Destillatvolumen von 500 ml das Fluor über und bestimmt es nach bekannten Methoden.

F. NEUMANN.

¹ Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **1**, 116 (1951); vgl. auch diese Z. **134**, 434 (1951/52); **138**, 133 (1953).

² Analyt. Chemistry **25**, 450—453 (1953). State Coll., Corvallis, Ore., und Res. Inst., Stanford, Calif. (USA).

³ Official and Tentative Methods of Analysis **1945**, 444.

Eine nephelometrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von Gutta und Kautschuk in Pflanzen wird von N. G. DOMAN¹ beschrieben. Man wickelt Einwaagen von 0,05–0,5 g der lufttrockenen, einheitlich zerkleinerten Analysesubstanz in ein weitporiges Filterpapier ein, bringt die Päckchen in einen Rundkolben, übergießt mit 50–100 ml Aceton auf je 1 g Material, kocht 1 Std unter Rückfluß und gießt die heiße Acetonlösung von Harz und anderen störenden Substanzen ab. Diese Operation wird 3–5 mal wiederholt. Vor der letzten Extraktion mit Aceton ist es zuweilen zweckmäßig, die Päckchen zu trocknen und ihren Inhalt mit einigen Tropfen Benzol oder Chloroform zu befeuchten, welches nach einiger Zeit verdunstet wird. Auf diese Weise wird die Auflösung der im Inneren der Substanzteilchen enthaltenen Harzkörper erleichtert. Nach vollständiger Extraktion mit Aceton werden die Päckchen bei Raumtemperatur getrocknet und jedes getrennt in einen 25- bis 50 ml-Kolben gebracht. Man gibt zur Auflösung von Gutta oder Kautschuk je 10 ml Benzol zu, schüttelt 3 Std und zentrifugiert. Zur nephelometrischen Bestimmung versetzt man 2 ml der Benzollösung in einem Reagensglas mit 5 ml Fällungsmittel (Methylalkohol mit 0,02% Triäthanolamin als Stabilisator) und fügt 1% Wasser zu. Die nephelometrische Messung wird 2 mal – nach 5 und 60 min – durchgeführt. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Die Methode zeigt gut übereinstimmende Ergebnisse mit der gewichtsanalytischen Methode. Die Resultate der nephelometrischen Bestimmung von Gutta und Kautschuk in pflanzlichem Material sind abhängig von der Natur des Untersuchungsobjektes, dem Polymerisationsgrad des zu bestimmenden Produktes, von der Reinigungsmethode, von der Art der Herstellung der Lösung usw. Bei der Bestimmung von stark voneinander sich unterscheidenden Arten von Gutta und Kautschuk kann nicht die gleiche Standardkurve verwendet werden. Befriedigende Resultate werden erhalten, wenn die Trübung nach Zugabe des Fällungsmittels langsam zunimmt und beim Maximum konstant bleibt. Zur Erzielung einer beständigen Trübung ist es erforderlich, mit stark verdünnten Lösungen zu arbeiten. z. B. mit einer Konzentration von 50–100 µg je Milliliter. Die Beständigkeit der Trübung erhöht sich noch merklich, wenn das Verhältnis von Benzol zu Methylalkohol auf 3:5 oder 2,5:5 eingestellt wird. Die Trübung der Lösung ist dann allerdings schwächer als bei einem Verhältnis von 2:5. A. TROFIMOW.

Für die Bestimmung von Kautschukkohlenwasserstoffen in kautschukhaltigen Pflanzen haben J. W. MEEKS, R. V. CROOK, C. E. PARDO jr. und F. E. CLARK² eine neue Methode entwickelt. Das Pflanzengewebe wird zwischen rotierenden Messern zerkleinert, bei 65° C bei lebhafter Luftzirkulation auf 2–6% getrocknet und dann zwischen geriffelten Walzen behandelt. Dabei wird der Kautschuk feiner verteilt als bei der Zerkleinerung in Hammermühlen. Man wägt eine Menge, die eine Kautschuklösung von 1,2–2,0 mg/ml liefert, in ein 250 ml-Zentrifugenglas, fügt dazu 100 g Kieselsteinchen und genau 150 ml einer 1%igen benzolischen Trichloroessigsäurelösung. Nach 10minütigem Schütteln auf einer Schüttelmaschine wird 15 min lang zentrifugiert. Von der klaren überstehenden Lösung, die 30–50 mg Kohlenwasserstoffe enthalten soll, pipettiert man 25 ml in ein 250 ml-Becherglas und versetzt mit 9 ml Chloroform und 2,5 ml einer bromierenden Lösung (filtrierte Lösung von 2 g Jod in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 5 ml Brom versetzt). Das Becherglas bleibt bei 25° C 100 min lang stehen (direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden). Das nach Zugabe von 200 ml 95%igen Alkohols im Verlauf von 2 Std sich absetzende Kautschukbromid wird durch einen GOOCH-Tiegel filtriert und mit

¹ Biochimija 18, 335–339 (1953) [Russisch], Akad. d. Wiss., Moskau.

² Analyt. Chemistry 25, 1535–1538 (1953). Natural Rubber Res. Stat., Salinas, Calif. (USA).

95°igem Alkohol gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuumtrockenschrank bei 65° C getrocknet. Aus dem Gewicht des Bromids erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 0,300 die Menge des vorhandenen Kautschukkohlenwasserstoffes. Die Vorzüge dieses Verfahrens gegenüber den bisherigen Methoden werden eingehend besprochen.

L. ACKER.

Ein Analysenschema zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Inhaltsstoffe von Tabak wird von W. G. FRANKENBURG, A. M. GOTTSCHO, S. KISSINGER, D. BENDER und M. EHRLICH¹ angegeben. Das Verfahren beruht auf der schrittweisen Ausscheidung der stickstoffhaltigen Fraktionen aus einem wäßrigen Auszug von Tabakblättern und ermöglicht die Feststellung von Art und Menge der Stickstoffsubstanzen während verschiedener Verarbeitungsstufen des Tabaks. Die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit mögen dem Original entnommen werden.

H. SPERLICH.

Für die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen empfehlen G. JANTSCH, F. ZEMEK und O. ZEMEK² eine Modifikation der Verbrennungsmethode von KREKELER-GROTE. Der vorhandene Sulfatschwefel wird zunächst durch Erhitzen mit Aluminiumpulver in Sulfidschwefel übergeführt, der samt dem ursprünglich vorhandenen Sulfid verbrannt wird. Die Bestimmung des bei der Verbrennung erhaltenen Sulfat-Ions erfolgt maßanalytisch nach E. ABRAHAMCZIK und F. BLÜMEL³ bzw. J. F. ALICINO⁴. *Ausführung.* Man wägt 0,2—0,5 g feinst gepulverte, lufttrockene Kohle (900 mesh) mit 1–2 g Quarzsand und 0,1–1 g Aluminiumpulver gut vermisch in einem Porzellanschiffchen ein, bringt dieses in die KREKELER-Apparatur und verdrängt aus ihr die Luft mit einem Kohlendioxydstrom. Die Kohle erhitzt man so langsam, daß eine ruß- und teerfreie Verbrennung in der mit Sauerstoff beschickten Sekundärverbrennungszone erzielt wird. Nach dem Verglimmen der Kohle steigert man die Temperatur für 15–20 min auf 1100° C (wobei die Reduktion des Sulfatschwefels stattfindet), schaltet dann den Kohlendioxydstrom ab und verbrennt die Sulfide im Luftstrom innerhalb 15–20 min zu Schwefeldioxyd, das im Sekundärsauerstoff zu Trioxyd oxydiert wird. Man absorbiert in vorgelegter 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Zugabe von Ammoniak ist nicht erforderlich. Zur Titration mit Bariumchloridlösung soll die Sulfatlösung etwa 0,1 n sein. Sie wird dementsprechend aufgefüllt, z. B. bei 1 g Einwaage und mehr als 3%, S auf 500 ml, bei 3 g Einwaage und weniger als 0,2% S auf 250 ml. Man legt 1–10 ml 0,01 n BaCl₂-Lösung vor, gibt nach ABRAHAMCZIK³ Methylalkohol und Rhodizonat zu und titriert mit der Sulfatlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Das Verfahren gibt befriedigende Resultate und ist einschließlich der Verbrennung in 1½ Std durchzuführen.

H. FREYTAG.

Zur Bestimmung von Chlor in Kohle empfiehlt R. BELCHER⁵, die Probe auf nassem Wege mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in Gegenwart von Silbersulfat zu versaschen, das freier werdende Chlor mit Hilfe eines Luftstromes in Wasserstoffperoxyd zu leiten und nach Behandlung mit Quecksilberoxydcyanid acidimetrisch zu bestimmen. Aus den Beleganalysen ist ersichtlich, daß die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte gut mit den Ergebnissen übereinstimmen, die nach 2 anderen Methoden erhalten wurden, nämlich der Verbrennung mit ESCOBA-Mischung und nachfolgender Titration nach VOLHARD, sowie der Verbrennung bei hoher

¹ Analyt. Chemistry **25**, 1784—1798 (1953). Central Cigar Co., Inc., Lancaster Pa.

² Mh. Chem. (Wien) **85**, 38—46 (1854). Techn. Hochsch. Graz.

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 354 (1937); vgl. diese Z. **118**, 268 (1939/40).

⁴ Analyt. Chemistry **20**, 85 (1948); vgl. diese Z. **129**, 451 (1949).

⁵ Anal. chim. Acta **8**, 16—21 (1953). Univ. Birmingham (England).

Temperatur. *Arbeitsvorschrift.* Man bringt in das Absorptionsgefäß (Abb. 1) durch den seitlich angebrachten, vertikalen Arm (der während der Durchführung der Analyse mit einem Stopfen verschlossen wird) 10 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, 0,5 g Kohle und 25 g rekristallisiertes Kaliumdichromat werden in den

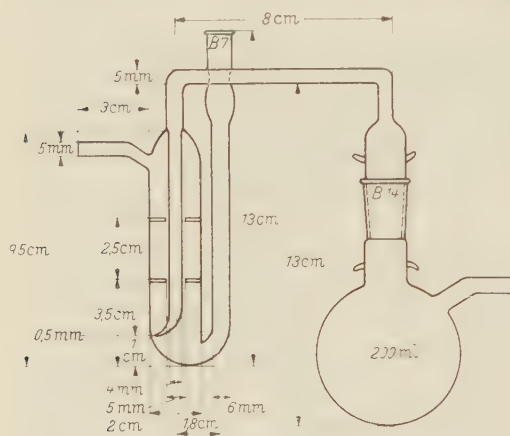


Abb. 1. Apparat zur nassen Verbrennung nach BELCHER.

Zersetzungskolben gefüllt und gut gemischt. Nach Zusatz von 40 ml konz. Schwefelsäure (enthaltend 1,5 g Silbersulfat je 400 ml) und Vorschalten eines mit Kalk-Soda gefüllten Schutzrohres wird Luft mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Blasen/sec durch die Apparatur geleitet. Nach einer Reaktionszeit von 20 min erhitzt man den Zersetzungskolben in einem Ölbad weitere 70 min auf 145 bis 155° C. Den Inhalt des Absorptionsgefäßes gibt man dann in einen 100 ml-ERLENMEYER-Kolben und wäscht das Gefäß mit destilliertem Wasser aus. Zu der Lösung gibt man 3 bis 4 Tropfen Mischindicator (0,125 g Methylrot und 0,083 g Methyleneblau gelöst in 100 ml 95%igem Äthylalkohol) und dann solange 0,1 n Natronlauge bis der Indicator gerade nach grün umschlägt. Durch Zusatz von 0,0141 n Schwefelsäure wird die Lösung genau neutralisiert. Anschließend werden 10 ml einer gesättigten, kurz vor Gebrauch neutralisierten Quecksilberoxycyanidlösung zugegeben und das freierwerdende Alkali mit Standardschwefelsäure titriert. Ein Blindversuch ist ebenfalls durchzuführen. 1 ml 0,0141 n Schwefelsäure entspricht 0,1% Cl. Die Einstellung der Schwefelsäure erfolgt durch Titration von 20 ml 0,01 n Natronlauge nach Zusatz des Indicators und 10 ml neutralisierter Quecksilberoxycyanidlösung mit der einzustellenden Säure.

HEINZ. SCHMIDT.

Zur Schnellbestimmung des Olefin- und Cycloolefingehalts in Extraktionsbenzinen arbeitete H. PARDUN¹ eine neue Methode aus, mit der Olefin- bzw. Cycloolefingehalte im Bereich von 0,001—2% Gehalt ausreichend genau erfaßt werden können. Die Methode schließt sich an die von H. JASPERSON² gegebene Vorschrift an. Man pipettiert 20 ml des zu untersuchenden Extraktionsbenzins in einen ERLENMEYER-Kolben und versetzt mit ungefähr 1 g Quecksilber(II)-acetat. Dann titriert man unter ständigem Umschütteln mit 0,1 n Bromlösung (8 g Brom in 1 l Eisessig p.a.) bis zur bleibenden Gelbfärbung. Im Tageslicht ist dieser Umschlag besonders gut beobachtbar. Der Olefin-(Cycloolefin-)Gehalt, als Hexan, errechnet sich aus der Formel $a \cdot f \cdot 0,42/v \cdot d$ in Prozenten. Es bedeuten a ml 0,1 n Bromlösung, f den Faktor der Bromlösung, v das Benzinvolumen und d die Dichte des Benzins. Modellversuche zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Benzol beeinträchtigt die Ergebnisse, doch sind die Fehler erst von Bedeutung, wenn der Benzolgehalt 5% übersteigt, was im allgemeinen nicht der Fall ist.

F. FREYTAG.

¹ Fette u. Seifen **56**, 283—286 (1954), Margarine-Union AG., Hamburg-Bahrenfeld.

² J. Soc. chem. Ind. **61**, 115 (1942).

Über die Bestimmung von elementarem Schwefel in Benzin durch den SOMMER-Test stellt A. ALBERT¹ Versuche an. Der SOMMER-Test² beruht darauf, daß elementarer Schwefel sich in Pyridin löst und diese Lösung sich auf Zusatz von Alkali (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃) blau, grün, olivbraun oder braunrot färbt. Nach G. E. MAPSTONE³ ist das Verfahren zur ungefähren quantitativen Bestimmung des elementaren Schwefels geeignet. Die Reaktion ist sehr empfindlich ($2 \cdot 10^{-6}$ g S/ml). A. ALBERT gibt eine besonders empfindliche Ausführungsform der Bestimmung an. Er weist darauf hin, daß der Test in Rohbenzin versagt, das mit Reduktionsmitteln behandelt wurde, ebenso versagt der Nachweis bei Benzin, die mit Plumbit oder Hypochlorit gereinigt wurden. Behandlung mit Schwefelsäure oder schwachem Oleum stört nicht.

A. KURTENACKER.

Über die analytische Untersuchung von Badetorf berichtet S. W. SOUCL⁴, wobei die besondere Rolle der Huminsäure hervorgehoben wird. Die Analysemethoden sind in einer späteren Arbeit⁵ ausführlich dargestellt.

BARBARA GRÜTTNER.

Zur Zinkbestimmung in Böden empfehlen E. SHAW und L. A. DEAN⁶ die Extraktion mit Ammoniumacetat- und Dithizonlösung. Die Korngröße des Bodens, die Lösungszeit und der pH-Wert des Lösungsmittels beeinflussen die Werte. Je feiner der Boden gesiebt wurde, desto mehr Zink wurde gefunden. Eine einstündige Extraktion ergab höhere Werte als eine 2-stündige. Als optimale Lösungsverhältnisse wurden folgende herausgearbeitet: 2,5 g fein gesiebter Boden werden mit 25 ml n Ammoniumacetatlösung (pH 7) und 25 ml 0,01%iger Dithizon-CCl₄-Lösung 1 Std geschüttelt. 10 ml der Tetrachlorkohlenstoffphase werden sodann mit 50 ml 0,02 n Salzsäure 3 min geschüttelt. Die CCl₄-Phase, in welcher nur störende Elemente und oxydiertes Dithizon verbleiben, wird verworfen und in der salzsauren Lösung bestimmt man das Zink. Die Zinkbestimmungen in verschiedenen amerikanischen Zinkmangelböden ergaben Übereinstimmung mit den Zinkmangelerscheinungen der Pflanzen, so daß die Methode zur Bestimmung des Zinkzustandes der Böden brauchbar erscheint.

W. GRÜTZ.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Benzylbenzoat und n-Butylacetanilid nebeneinander in Kleiderimprägnierungsmitteln durch Differential-Mehrkomponentenspektrophotometrie beschreibt M. BEROZA⁷. Die zu untersuchenden Imprägnierungsmittel sollen aus 30% Benzylbenzoat, 30% n-Butylacetanilid, 30% 2-Äthyl-2-butyl-1,3-propanediol und 10% Tween 80 (Sorbit-Ölsäurederivat) bestehen. Benzylbenzoat und n-Butylacetanilid absorbieren im Ultraviolett zwischen 220 und 300 mμ stark, während die beiden anderen Bestandteile in diesem Gebiet praktisch durchlässig sind, also nicht stören. Die UV-Spektren von Benzylbenzoat und n-Butylacetanilid sind sehr verschieden, die größten Unterschiede in den Extinktionen bestehen bei 250 und 280 mμ. Aus den Absorptionsmessungen bei diesen Wellenlängen können also die Konzentrationen der beiden Stoffe unter Zuhilfenahme der gesondert bestimmten Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten in bekannter Art berechnet werden. Dabei ergeben sich Abweichungen

¹ Erdöl u. Kohle **7**, 289—291 (1954), Frankfurt/M.-Schwanheim.

² SOMMER, H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 368 (1940); vgl. diese Z. **123**, 27 (1942).

³ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 498 (1946).

⁴ Intern. Balneol. Kongr. d. ISMH in Deutschland, S. 217—224 (1953).

⁵ SOUCL, S. W., u. K.-E. QUENTIN: Diese Z. **141**, 1 (1954).

⁶ Soil Sci. **73**, 341—347 (1952). U.S. Dptm. Agriculture.

⁷ Analyt. Chemistry **25**, 112—115 (1953). U. S. Dptm. Agriculture, Beltsville, Md.

von etwa 1% gegenüber den Sollwerten. Durch Anwendung der Differential-spektrophotometrie¹ können diese Fehler auf 0,04—0,12% herabgedrückt werden. Die Differentialmethode besteht darin, daß man zunächst durch die vorstehend angegebene Methode (Absolutmethode) die ungefähre Zusammensetzung ermittelt, dann eine dieser Zusammensetzung entsprechende Mischung der reinen Komponenten (neben 2-Äthyl-2-butyl-1,3-propandiol und Tween 80) herstellt (Standardlösung) und die Differenzen in den Extinktionen der zu untersuchenden Lösung gegenüber der Standardlösung bei 255 und 280 m μ bestimmt. (Die Wellenlänge 255 m μ wurde hier gewählt, weil Tween 80 bei 255 m μ noch weniger absorbiert als bei 250 m μ). Aus den erhaltenen Zahlen können wieder mit Hilfe zweier Gleichungen die gesuchten Konzentrationen berechnet werden. In der Originalarbeit ist die Durchführung der Bestimmung im Einzelnen beschrieben.

H. POHL.

Eine schnelle und genaue Adsorptionsmethode mit Hilfe von Fluoreszenzindikatoren für Lackverdünnungsmittel beschreiben W. H. ELLIS u. R. L. LE TOURNEAU². Handelsmäßige „Lackverdünner“ (Lacge. Thinner) enthalten etwa gleiche Mengen primäre Lösungsmittel und verdünnende Kohlenwasserstoffe. Die ersten sind Mischungen von Alkoholen, Estern und Ketonen, die Kohlenwasserstoffe sind Aromaten und Paraffine mit Siedepunkten von 200—300° C. In Abänderung des Verfahrens von D. W. CRIDDLE und R. L. LE TOURNEAU³ wurde n-Butylamin und als neue Farbstoffkomponente Rhodamin B verwendet (400 mg in 10 ml Äthylalkohol (200 proof). Dazu wurde der früher beschriebene Kohlenwasserstoffindicator verwendet. Ferner wurden an dem früher beschriebenen Verfahren noch einige kleinere Änderungen vorgenommen, um Fehler durch die Adsorptionswärme zu vermeiden. Es gelingt so die Zusammensetzung von Lackverdünnern, die Isopropylalkohol, Aromaten und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten mit Fehlern von 1% in der Konzentration zu ermitteln.

J. EISENBRAND.

Polarographische Bestimmung von Phthalsäureestern in Kunststoffen. G. C. WHITNACK und E. ST. CLAIR GANTZ⁴ haben die bekannte Reduzierbarkeit von Phthalsäureestern an der Quecksilbertropfkathode zu deren polarographischer Bestimmung in Kunststoffen, Sprengstoffen, Harzen und ähnlichen Materialien ausgebaut. Die Kunststoffprobe (z. B. Celluloseacetat Eastman Kodak E 13) wird gepulvert und durchgeseiht (20-mesh-Sieb). 50—100 mg werden dann in Aceton gelöst (Äthylcellulosen besser in 95% igem Alkohol) und auf 25 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung (bei hohem Gehalt weniger, dann aber mit Aceton zu 10 ml ergänzt) werden mit je 5 ml 95% igem Alkohol und 0,1 m Tetramethylammoniumchloridlösung (die 10 ml 0,1% ige alkoholische Methylrotlösung je 500 ml enthält) vermischt (pH 5,0) und nach 5 min Belüften mit Stickstoff in Stickstoffatmosphäre zwischen —1,50 und —2,25 V doppelt polarographiert ($t = 9,0$ sec, $m = 0,621$ mg Hg sec⁻¹, $m^2/st^{1/2} = 1,048$ in 0,1 m Tetramethylammoniumchloridlösung in 75% igem Alkohol bei offenem Stromkreis) und gegen Eichlösungen verglichen. — Von Äthylcelluloseproben werden 15 ml der alkoholischen Lösung mit 5 ml der Leitsalzlösung vermischt polarographiert. — Gehalte an Phthalsäureestern bis zu 30% werden nach diesem Verfahren auf $\pm 1,1\%$ erfaßt. Die Halbstufenpotentiale der ersten Welle liegen für Dimethyl-, Diäthyl-, Dibutyl-, Diphenyl-, Dioctyl-phthalat und

¹ HISKEY, C. F., and D. FIRESTONE. *Analyt. Chemistry* **24**, 342 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953).

² *Analyt. Chemistry* **25**, 1269—1270 (1953). Research Corp., Richmond, Calif.

³ *Analyt. Chemistry* **23**, 1620 (1951); vgl. diese Z. **137**, 126 (1952/53).

⁴ *Analyt. Chemistry* **25**, 553—556 (1953). U. S. Nav. Ordn. Test Station, Inyokern, China Lake, Calif. (USA).

für Methylphthalyl-äthylglykolat zwischen $-1,65$ und $-1,93$ V gegen die gesätt. Kalomelektrode. Die Stufenhöhe scheint eine Funktion des Estermolekulargewichts zu sein.

K. CRUSE.

Die Bestimmung von Pyridin im technischen 4-Äthylpyridin gründet I. GYENES¹ darauf, daß Äthylpyridin in Benzol gut, in Wasser wenig löslich ist. Pyridin löst sich in beiden gut. Man löst 10 ml Probe in 50,0 ml reinstem Benzol und extrahiert das Pyridin durch zweimaliges Ausschütteln mit 50,0 ml Wasser. Die abgetrennte wäßrige Phase wird mit n Salzsäure unter Verwendung von 4 Tropfen Dimethylgelb-Methylenblauindicator titriert. Benzol darf nicht in die wäßrige Phase gelangen, da der Umschlag des Indicators dadurch verwischt wird. Unter den angegebenen Verhältnissen gelangt vom Äthylpyridin eine mit 4,6 ml n Salzsäure äquivalente Menge in die wäßrige Lösung, das Ergebnis wird darum nach der empirischen Formel $\text{Vol}\% \text{ Pyridin} = (v - 4,6) 2,283$ berechnet, wo v die Menge der verbrauchten ml n Salzsäure bedeutet.

J. PLANK.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur. M. BIECHELE: *Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches, zugleich ein Leitfaden für Apothekenvisitatoren*. 17. Auflage, bearbeitet von H. KAISER. V, 625 Seiten mit 17 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953. Preis geb. DM 32.50.

Die 17. Auflage des bekannten Buches von BIECHELE-BRIEGER ist von H. KAISER unter Einbeziehung verschiedener Teile aus HERZOG-HANNER „Die chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches“ und FRERICHS „Die Prüfung der Arzneistoffe nach dem Deutschen Arzneibuch“ sowie unter Berücksichtigung neuerer Veröffentlichung vollständig neu bearbeitet und erweitert worden. Das bewährte Werk wird nach wie vor viel benutzt werden.

K. W. ROSENMUND und H. VOGT: *Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. Teil II. Organische Chemie*. VII, 207 Seiten mit 1 Abbildung. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1953. Preis geb. DM 10.70, brosch. DM 9.—.

Der anorganische Teil des Werkes ist bereits vor mehreren Jahren als „Kleine Einführung in die pharmazeutische Chemie“ erschienen. Der nun vorliegende organische Teil enthält als Einleitung einen kurzen allgemeinen Teil, in welchem der Aufbau der Kohlenstoffverbindungen erläutert und einige wichtige Reaktionen der organischen Verbindungen angeführt werden. Im speziellen Teil werden in der üblichen Reihenfolge die aliphatischen, carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen besprochen. Einige besondere Gruppen von Naturstoffen (Glucoside, Gallensäuren, Vitamine, Hormone usw.) sind in einem eigenen Abschnitt zusammengefaßt. Die Verf. haben sich zur Aufgabe gestellt, den Studierenden der Pharmazie und der Medizin in knapper Fassung das für ihre Ausbildung Notwendige zu bringen. Dies darf als gelungen angesehen werden.

K. BODENDORF: *Kurzes Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, auch zum Gebrauch für Mediziner*. Vierte verbesserte Auflage. VII, 482 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Preis DM 31.50.

In dem vorliegenden Werk, das bereits in der 4. Auflage erscheint, sind die anorganische und die organische Chemie in einem Band zusammengefaßt. Das bedingt eine sorgfältige Stoffauswahl, um den Studierenden mit dem heutigen

¹ Magyar Kémiai Folyóirat 59, 251–252 (1953). Kőbányai Gyógyszerárnyagár, Budapest.

Stand der Wissensgebiete vertraut zu machen, ohne ihn allzusehr zu belasten. Dem Verf. ist diese Auswahl bestens gelungen. Dank der knappen, klaren Ausdrucksweise werden dem Studierenden außer der notwendigen Stoffkenntnis auch die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten und Theorien in verständlicher Form vermittelt. Im organischen Teil sind neben den einfacheren Verbindungen auch die wichtigen Stoffklassen der Vitamine, Hormone und Fermente, unter den Heilmitteln die Antihistamine, Sulfonamide und Antibiotica behandelt. Das Werk wird auch in der neuen Auflage seiner Aufgabe bestens gerecht werden. (Auf einige störende Schreibfehler in den Formeln und Reaktionsgleichungen, S. 171, 172, 176, sei aufmerksam gemacht.)

A. KURTENACKER.

Die mikromaßanalytische Bestimmung einiger Arzneimittel nach Fällung als Tetraphenylborate kann nach H. FLASCHKA, A. HOLASEK und A. M. AMIN¹ ebenso durchgeführt werden, wie die von den gleichen Verf. beschriebene Methode der Kaliumbestimmung². Voraussetzung ist naturgemäß, daß der organische Stoff mit Tetraphenylborat als Niederschlag definierter Zusammensetzung abgeschieden wird. Im allgemeinen werden für 1 Mol der organischen Base 3 Mole Salzsäure frei, sofern die organische Komponente in den Mechanismus der Säuretitration nicht eingreift. Bei einigen Arzneimitteln, z. B. *Novocain*, *Pyramidon*, ist dies jedoch der Fall, sie verbrauchen 4 Mole Alkalilauge je Mol organischer Verbindung. In bezug auf die Durchführung der Bestimmungen kann auf die in der Kaliumarbeit² gegebene Arbeitsvorschrift verwiesen werden. Der Tetraphenylboratniederschlag wird aber statt mit Waschflüssigkeit 2—3mal mit je 2—3 Tropfen Wasser gewaschen.

A. KURTENACKER.

Eine Reihe von Nachweismethoden für Analgetica und Alkaloide haben R. FISCHER und M. S. KARAWIA³ ausgearbeitet. Die Stoffe lassen sich in vielen Fällen mit *Kalignost* (Tetraphenylbornatrium) fällen. Die getrockneten Niederschläge zeigen charakteristische Schmelzpunkte und eutektische Temperaturen mit Acetanilid, Phenacetin und Salophen, wie es auch von M. BRANDSTÄTTER⁴ beschrieben worden ist. Man muß aber den Niederschlag mit *Kalignost* gut auswaschen, um den unschmelzbaren Überschuß an Reagens zu entfernen. Analgetica und Alkaloide zeigen auch charakteristische Additionsverbindungen mit *Nitrokörpern*, wie z. B. *Pikrolonsäure*, *Stiphninsäure* und *Trinitrophenolglucin*. Die Schmelzpunkte einer Reihe von Addukten und ihrer Eutektica mit Benzanilid oder Salophen bzw. mit Stiphninsäure und Trinitroresorcin werden mitgeteilt. Diese Additionsverbindungen kann man nach HESSE⁵ in Chloroform oder Chloroform-Isopropanol an einer Aluminiumoxydsäule spalten. Dabei bleiben die Nitrokörper als gelbe Schicht im oberen Teil der Säule, während die Alkaloide oder Analgetica als reine Substanzen im Eluat bleiben. Sie können daraus durch Verdampfen gewonnen und quantitativ bestimmt werden.

K. HINSBERG.

Ätherische Öle. Über die Methoden zur analytischen Untersuchung von ätherischen Ölen und verwandten Produkten berichten E. GUENTHER und E. E. LANGENAU⁶. Ihr zusammenfassendes Referat ist eine Fortsetzung des Berichtes von 1951⁷ und berücksichtigt sowohl die inzwischen herausgekommenen Bücher, Sammelberichte

¹ Arzneimittel-Forsch. **4**, 38—40 (1954). Univ. Graz.

² Diese Z. **138**, 241 (1953).

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 366—374. Univ. Graz.

⁴ Arzneimittel-Forsch. **3**, 33 (1953).

⁵ HESSE, G.: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1943.

⁶ Analyt. Chemistry **25**, 12—17 (1953). Fritzsche Brothers, Inc., New York (USA).

⁷ GUENTHER, E., and E. E. LANGENAU, Analyt. Chemistry **23**, 217 (1951).

und Nachschlagewerke als auch Originalabhandlungen. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß zur Zeit eine Wandlung in den Methoden der analytischen Bestimmung von ätherischen Ölen augenscheinlich ist, es werden in steigendem Maße Versuche unternommen, moderne Analysentechniken einzuführen, z. B. Raman-spektroskopie, Absorptionsspektrophotometrie und Polarographie. Die kurz referierten Originalarbeiten beziehen sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, des Gehaltes an ätherischen Ölen und an Verfälschungen, ferner auf die Bestimmung von organischen Säuren, Alkoholen und Phenolen, Estern, Aldehyden, Ketonen und Peroxyden; es werden außerdem eine Reihe von spezielleren Verfahren referiert. Die angeführte Literatur umfaßt 153 Zitate.

BARBARA GRÜTTNER.

Zur Bestimmung von ätherischem Öl in Drogen, insbesondere in *Thymus vulgaris*, hat K. ISECKE¹ ein neues Gerät angegeben. Es beruht auf dem Prinzip, daß das mit Wasserdampf übergetriebene ätherische Öl aus dem Wasserdampf kontinuierlich mit Pentan extrahiert wird. Es eignet sich besonders zur Bestimmung solcher ätherischer Öle, die wegen ihres Phenolgehaltes stark wasserlöslich sind. In *Thymus vulgaris* fand Verf. mit diesem Gerät erheblich höhere Ölmengen als nach der DAB-Methode (z. B. 2,01%, gegenüber 1,65% bei 60% Phenolgehalt). Der Apparat eignet sich auch für chemisch-präparative Arbeiten. Abbildung und Beschreibung sind im Original zu finden.

Zur Jodzahlbestimmung in ätherischen Ölen haben K. W. ROSENMUND und H. H. GRANDJEAN² ein Verfahren ausgearbeitet, das eine Weiterentwicklung der Pyridinsulfatmethode von K. W. ROSENMUND und W. KUHNEN³ darstellt. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Bromierung zur Vermeidung von Radikalreaktionen des Broms einen möglichst vollständigen Wasserausschluß erfordert. Dies wird durch Übersättigung des Eisessigs mit wasserfreiem Natriumacetat erreicht. An Stelle von Pyridinsulfat-dibromid wird Pyridinmethylbromid-dibromid verwendet, um Ausfällung von Natriumsulfat aus dem Reagens zu vermeiden. Peroxyde und Aldehyde werden durch Hydroxylamin, Amine, Phenole und Alkohole durch Acetylierung ausgeschaltet. — *Arbeitsvorschrift. Reagenzien:* I. 60 Gew.-T. Pyridin, 40 Gew.-T. Eisessig (99–100%ig) und 4 Gew.-T. einer Lösung von 15 Gew.-T. Hydroxylaminhydrochlorid in 20 Gew.-T. Wasser. II. In 100 Gew.-T. Eisessig (99–100%ig) werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad 9 Gew.-T. wasserfreies Natriumacetat und 4 Gew.-T. Pyridinmethylbromid* gelöst. Nach langsamem Abkühlen und Absitzen der ausgeschiedenen Kristalle wird die überstehende klare Lösung verwendet. III. 0,1 n Pyridinmethylbromid-dibromidlösung in Lösung II.: 16,7 g Pyridinmethylbromid-dibromid* und 10 g wasserfreies Natriumacetat (oder eine etwa gleich große Menge des Bodenkörpers von Lösung II), werden unter Umschütteln und vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbad in 980 ml Lösung II gelöst und langsam abgekühlt. Die dabei entstehende Kristallisation ist vor jeder Anwendung der Lösung III aufzuschütteln und wieder absitzen zu lassen. — *Bestimmung.* 3–5 Tropfen, entsprechend 60–100 mg ätherischem Öl werden im Jodzahlkolben mit 5 ml Lösung I versetzt. Nach frühestens 15 min werden langsam genau 30 Tropfen Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach mindestens 1 Std versetzt man mit 15 ml Lösung II (zur Ausschaltung der Enole), nach weiteren 5 min mit 25 ml Lösung III. Man läßt 2–30 Std (die genaue Einwirkungszeit ist für jedes ätherische Öl empirisch zu ermitteln) unter Ausschluß von direktem Tageslicht stehen, gibt dann 8 ml 10%ige KJ-Lösung zusammen mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff in einem Guß zu und

¹ Arzneimittel-Forsch. **3**, 630–631 (1953). Fa. Taeschner & Co, Kipfenberg.

² Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **286**, 531–543 (1953). Univ. Kiel.

³ Z. Unters. Lebensmittel **46**, 154 (1923); vgl. diese Z. **72**, 168 (1927).

* Hersteller, Chem. Fabr. Dr. Th. Schuchardt, München, Ainmüllerstr. 25.

schwenkt bis zur klaren Lösung um. Dann titriert man sofort mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung schnell bis auf hellgelb, setzt 80 ml 0,02%ige Stärkelösung zu und titriert zu Ende. Sind in dem Untersuchungsmaterial keine Peroxyde und Aldehyde enthalten, so kann an Stelle von Lösung I eine Mischung von 6 Gew.-T. Pyridin und 4 Gew.-T. Eisessig (99–100%ig) verwendet und sofort Essigsäureanhydrid zugegeben werden. Wenn weder Peroxyde, Aldehyde, Amine, Phenole und Alkohole vorliegen, kann man sofort mit dem Auflösen des Untersuchungsmaterials in Lösung II beginnen. Fehlen außer den vorstehend genannten Verbindungen auch Ketone und Enole, so kann zur Auflösung unmittelbar Lösung III angewandt werden. — Das Verfahren wurde an 30 verschiedenen Typen von ätherischen Ölen und Riechstoffen erprobt und versagte bisher nur bei Safrol und Isosafrol, wahrscheinlich infolge Beteiligung der Methylendioxygruppe an der Reaktion. Vorschriften zur Darstellung der Reagenzien sind im Original angegeben.

Über die Bestimmung kleiner Mengen von fetten Ölen in Citronellöl berichtet A. I. BIGGS¹. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß das nach der Verseifung freigewordene Glycerin mit Perjodsäure gespalten und der dabei entstandene Formaldehyd colorimetrisch nach SCHRYVER mit Phenylhydrazin bestimmt wird. — *Ausführung.* 10 ml genau gewogenes Citronellöl werden nacheinander mit verdünnter Säure, verdünntem Alkali und Wasser gewaschen. Dann verseift man 1 Std mit 20 ml 0,5 n methanolischer Kalilauge, verdünnt mit gesättigter Kochsalzlösung, säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und verdampft das Methanol auf dem Wasserbad. Die wäßrige Lösung wird mit Äther extrahiert, alkalisch gemacht, erneut mit Äther extrahiert und nach dem Neutralisieren noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Äthers verdünnt man die Lösung bis auf einen Glyceringehalt von 0,001–0,006%. 2 ml dieser Verdünnung werden zur Bestimmung des Formaldehyds verwendet. (Das vom Verf. benutzte Verfahren mit Phenylhydrazin ist umständlich und sollte durch die elegantere Methode mit Chromotropsäure ersetzt werden. Vgl. z. B. M. LAMBERT und A. C. NEISH², D. Ref.) Die Methode hat eine Fehlerbreite von weniger als 5% und erfaßt einen Gehalt an fetten Ölen bis herab zu 0,1%.
H. SPERLICH.

Die Bestimmung von α -Pinen (I) und Limonen (II) durch Verdrängung mit Äthylacetat (III) oder Toluol (IV) als Verdrängungsmittel beschreiben A. C. GLASSER, L. E. HARRIS, B. V. CHRISTENSEN und F. W. BOPE³. In eine mit Kühlmantel versehene Röhre aus Pyrexglas (1 $\times$ 40 cm) wird Silicagel Davison Nr. 950-08-08-226 mit Hilfe von n-Hexan eingeschlammmt. Dann wird mit gekühltem Alkohol das System auf eine Temperatur von 3° $\pm$ 0,5° gebracht, die während der Dauer der Versuche beibehalten wird. Nun werden die Adsorptionsisothermen der in n-Hexan gelösten Stoffe I–IV bestimmt und hieraus nach TISELIUS und CLAESSON die Adsorptionskoeffizienten berechnet. Schließlich werden I und II an der Silicagelkolonne adsorbiert; die Verdrängung der Terpene wird mit n-Hexanlösungen von III bzw. IV vorgenommen. Der Durchlauf beträgt 0,5 ml/min. Von jeder dieser Fraktionen wird der Brechungsindex bestimmt. Das Original enthält die Diagramme der Adsorptionsisothermen und der Verdrängungskurven sowie die ausführliche Arbeitsvorschrift.
K. SÖLNER.

Die polarographische Bestimmung von Citral neben Citronellal in Citronell- und Pomeranzenöl hat H. HASSELBACH⁴ dadurch verbessert, daß das Polarogramm

¹ Analyt. Chemistry **26**, 602–603 (1954). Univ. Singapore (Malaya).

² Canad. J. Res. **28**, 83 (1950); vgl. diese Z. **133**, 380 (1951).

³ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **43**, 294–296 (1954).

⁴ Chem. Techn. **5**, 317–318 (1953).

nicht wie bei B. JA. OGRIN und A. A. BRAUN¹ in 75%igem Alkohol und n Ammoniumchloridlösung, sondern in 50%igem Alkohol aufgenommen wird unter gleichzeitiger Senkung der Leitsalzkonzentration auf 0,1 n. Die irreversiblen und daher etwas konzentrationsabhängigen Reduktionsstufen liegen unter diesen Bedingungen gegen die n Kalomelelektrode gemessen bei etwa $-1,30$ V für Citral und zwischen $-1,6$ und $-1,7$ V für Citronellal. Zur Bestimmung werden einfach zu 15 ml 0,1 n Ammoniumchloridlösung in 50%igem Alkohol z. B. 0,2 ml 2%iges Citral-Citronellalgemisch in 96%igem Alkohol gegeben, es wird mit Stickstoff entlüftet und dann in üblicher Weise polarographiert. — Die Citronellalstufe ist schlecht auswertbar, da sie in den Ammoniumchloridanstieg hineinragt. Die Verwendung von Tetraäthylammoniumsalz als Leitsalz bringt jedoch keine Vorteile, da sich dann Stufen überdecken: Citral liefert 2 Stufen bei $-1,55$ bis $-1,60$ V und $-2,13$ bis $-2,33$ V, Citronellal eine bei $-2,09$ bis $-2,15$ V. — Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich Citronellal bei längerem Stehen zersetzt, da hierdurch die geringe Reproduzierbarkeit der Werte für Citronellal zu erklären wäre.

K. CRUSE.

Alkaloide. Die colorimetrische Bestimmung methylenendioxydhaltiger Alkaloide führen SH. AKIYA, S. OKUI und N. MOTOHASHI² mittels Chromotropsäure durch. Bei Analysenmengen von 5–10 $\mu\text{g/ml}$ Lösung beträgt der Fehler $\pm 1\%$. Die Methode, bei der die Extinktion stark gefärbter Kondensationsprodukte gemessen wird, ist auch brauchbar, wenn die Alkaloide verunreinigt sind. K. SÖLLNER.

Mit Silicowolframsäure fällbare Alkaloide bestimmt G. GHEZZI³ colorimetrisch, indem er mit einem Reagensüberschuß versetzt, den unverbrauchten Rest bei pH 13 mit Zinn(II)-chlorid reduziert und die auftretende Blaufärbung photometriert. Die Ausführung dauert unter Benutzung einer Eichkurve 5–10 min gegenüber 24–48 Std der sonst üblichen gravimetrischen Methode. *Ausführung.* In einem 50 ml-Meßkolben gibt man 5–30 ml einer 2,5%igen wäßrigen Lösung von $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ oder das Filtrat nach der Ausfällung des Alkaloids mit nicht mehr als 20 mg Silicowolframsäure, fügt 2 ml 10%iger Zinn(II)-chloridlösung (5 g $\text{SnCl}_2 + 5$ ml konz. Salzsäure in 50 ml Lösung) und 10 ml 12%iger Natronlauge hinzu, schüttelt und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Die klare, blaue Lösung mißt man binnen 5–10 min mit Orangefilter gegen eine Blindprobe in einer 2 cm-Küvette. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine im Volumverhältnis 1:25 verdünnte Reagenslösung. Die Eichkurve entspricht nur im Bereich weniger mg Silicowolframsäure dem BEER-LAMBERTSchen Gesetz. Um die Menge Alkaloid berechnen zu können, bestimmt man den Fällungsfaktor, d. h. die durch 1 g der angewendeten Silicowolframsäure ausgefällte Zahl g Alkaloid. Diese Bestimmung erfolgt in bekannter Art gravimetrisch. Bei Anwendung reinen Reagenses hat der Fällungsfaktor nahezu den theoretischen Wert.

S. BESSON und J.-J. BRIGNON⁴ fällen Alkaloide mit dem Antimonjodidreagens von E. CAILLE und E. VIEL⁵ und ermitteln entweder die Jodmenge im Niederschlag oder die Antimonmenge im Reagensüberschuß. Die Alkaloidniederschläge entsprechen (nicht ganz genau) folgenden Zusammensetzungen: $\text{HJ} \cdot \text{SbJ}_3 \cdot \text{Alk.}$ (Alk. = Atropin, Brucin, Morphin, Strychnin); $2 \text{HJ} \cdot \text{SbJ}_3 \cdot \text{Alk.}$ (Alk. = Aconitin,

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 10, 467 (1941).

² J. pharmac. Soc. Japan 74, 209–210 (1954). (Nach engl. Zus.fass. refer.) [Japanisch]. Univ. Tokyo.

³ Ann. Chimica 43, 48–54 (1953). Ist. scient. sperim. Tabacchi, Lecce (Italien).

⁴ Ann. pharmac. franç. 11, 535–540 (1953).

⁵ C. R. Acad. Sci. (Paris) 176, 1156 (1923).

Emetin); 2 HJ · 2 SbJ₃ · Alk. (Alk. = Chinin, Spartein); 2 SbJ₃ · Coffein. Das Verfahren ist in gewissen Fällen auch für galenische Präparate anwendbar. — *Reagens.* Man läßt in eine Lösung von 40 g Kaliumjodid in 67 ml Wasser eine Lösung von 5 g Antimon(III)-chlorid in 20 ml Salzsäure (D 1,123) unter ständigem Rühren eintropfen, ergänzt auf 100 ml und bewahrt über Antimonpulver auf. — *Zur Jodbestimmung im Niederschlag* fällt man das Alkaloid aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure (1:10) mit geringem Reagensüberschuß, filtriert durch einen Glasfildertiegel (G 4) und wäscht mit Äther, Alkoholäther oder Amylalkohol. Dann behandelt man den Niederschlag auf dem Filter mit warmer 10% iger Natronlauge, wäscht mit warmem Wasser, oxydiert das Jodid im Filtrat mit KMnO₄ zu Jodat und bestimmt dieses jodometrisch¹. — *Zur Antimonbestimmung im Reagensüberschuß* verdünnt man das Reagens im Volumverhältnis 1:5 mit Salzsäure (1:10), gibt davon 5 oder 10 ml zu 5 oder 10 ml der Alkaloidlösung in verdünnter Salzsäure (1:10) und zentrifugiert. Zu 9 bzw. 18 ml der überstehenden klaren Flüssigkeit fügt man rasch 10 (bzw. 20) ml 20% iger Weinsäurelösung, um vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit zu erreichen und führt dann die Sb-Bestimmung jodometrisch aus.

H. FREYTAG.

Zum Nachweis von Alkaloiden auf Papierchromatogrammen empfehlen H. THIES und F. W. REUTHER² ein *Sprühreagens* von folgender Zusammensetzung: 2,6 g basisches Wismutcarbonat und 7,0 g Natriumjodid (24 Std über konz. Schwefelsäure getrocknet) werden mit 25 ml Essigsäure einige Minuten gekocht. Man läßt über Nacht stehen, trennt von dem ausgeschiedenen Natriumacetat ab und versetzt 20 ml der klaren, tiefroten Lösung mit 80 ml Essigester. Bei Bedarf werden 20 ml dieser Stammlösung mit 50 ml Essigsäure und 120 ml Essigester vermischt und dann unter ständigem Umschütteln tropfenweise mit 10 ml Wasser versetzt. — Das Reagens liefert scharf begrenzte, nicht auseinanderlaufende Flecken und eignet sich nicht nur zum Besprühen sondern auch zum Eintauchen der Chromatogramme. Wegen der Unlöslichkeit der Alkaloidsalze in dem organischen Lösungsmittel erscheinen die Flecken erst gegen Ende der Trocknung.

Ein UV-spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Theophyllin (I) in pharmazeutischen Zubereitungen wird von J. P. COMER und W. W. HILTY³ angegeben. Es beruht auf der Messung des Absorptionsmaximums von I in 0,1 n Salzsäure bei 270 mμ und liefert genauere Werte als die offizielle Methode der USP XI.

H. SPERLICH.

P. LUIS⁴ arbeitete eine *einfach auszuführende und sehr empfindliche Nachweismethode für Nicotin* aus. Sie beruht auf der Oxydation des Nicotins mit Na-Wismutat oder Bleidioxyd. Nach genauer Untersuchung der Versuchsbedingungen, Oxydationsmittel, des pH-Werts, der Temperatur, Säure- und Lösungsmittelmenge wird folgende *Methode* empfohlen: Zu einem ml Lösung, die zwischen 10 und 100 μg Nicotin enthält, fügt man 0,15—0,20 ml der Reagenslösung. Diese besteht aus 1 g Na-Wismutat und 30 ml einer Lösung aus 15,5 g primärem Na-Phosphat und 50 ml Essigsäure mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Nun bringt man im Wasserbad die Lösung auf 55—60° C (2 min) schüttelt gut um, kühlt ab, gießt die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab, fügt zur Lösung einen Oxalatkristall, erwärmt im Wasserbad unter kräftigem Umschütteln, läßt abkühlen und fügt 1,2—1,5 ml rauchender Schwefelsäure zu (vorsichtig an der Wand herablaufen lassen!), dann schüttelt man

¹ Vgl. R. BERNIER und G. PÉRON: J. Pharmac. Chim. [7] **3**, 242 (1911).

² Naturwissenschaften **41**, 230—231 (1954). Univ. München.

³ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **43**, 287—290 (1954). E. Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA).

⁴ Rev. Asoc. bioquím. argent. **18**, 259—273 (1953).

leicht um und erhält anstelle des anfänglichen roten bis violetten Ringes eine völlig gefärbte Flüssigkeit. Die Empfindlichkeit beträgt $2\text{ }\mu\text{g/ml}$. — Eine Aufklärung des Oxydationsproduktes, von dem verschiedenen Eigenschaften bekannt wurden, soll noch vorgenommen werden. Die Reaktion ist neben vielen Alkaloiden anwendbar. Sie wurde in den handelsüblichen Präparaten, in Tabakauszügen und im Magensaft (Vergiftungsfall) mit Erfolg durchgeführt.

IRMGARD SCHWEITZER.

Die papierchromatographische Trennung der Tropinalkaloide in vegetabilen Drogen ergab bisher schlechte Ausbeuten. R. E. A. DREY und G. E. FOSTER¹ haben daher eine neue Methode ausgearbeitet, bei welcher die Alkaloide auf Whatman-Papier, welches mit Phosphatpuffer von $\text{pH } 7,4$ getränkt ist, getrennt werden können. Zur Entwicklung wird DRAGENDORFFS Reagens benutzt, eine Lösung von $0,85\text{ g}$ Wismutsubnitrat in 40 ml Wasser und 10 ml Eisessig, wozu man 50 ml einer 50% igen KJ-Lösung zusetzt. Zum Gebrauch werden von dieser Mischung 10 ml mit 20 ml Eisessig versetzt und auf 100 ml mit Wasser verdünnt. Eine Stammlösung als Vergleichslösung erhält man, wenn man $0,723\text{ g}$ Hyoscinhydrobromid in 15 ml Wasser mit 2 ml verdünntem Ammoniak alkalisiert und 4 mal mit $20\text{--}25\text{ ml}$ Chloroform extrahiert. Die vier Chloroformextrakte werden je einmal mit derselben Portion von 12 ml Wasser gewaschen und zu den vereinigten Filtraten $0,5\text{ g}$ Atropin gegeben. Die Lösung wird auf 100 ml mit Chloroform ergänzt und zum Versuch durch Mischen mit Chloroform eine $0,2\%$ ige Lösung hergestellt. — Zur Extraktion aus Drogen nimmt man 10 g fein gepulvertes Material und extrahiert 10 min mit 20 ml Äthanol. Dann setzt man 3 ml verdünntes Ammoniak zu und verrührt nach 10 min mit 50 ml Chloroform. Nach weiteren 15 min filtriert man durch Baumwolle in einem Percolator und extrahiert erschöpfend mit Chloroform. Aus der Chloroformlösung entzieht man die Alkaloide durch 4 Portionen von 6% iger Essigsäure in 5% igem Äthanol, macht dann die essigsauren Auszüge deutlich mit Ammoniak alkalisch und extrahiert wieder je 4 mal mit 25 ml Chloroform, wobei jeder Extrakt mit derselben Portion von 20 ml Wasser gewaschen wird. Das Chloroform wird verdampft, der Rückstand in 3 ml absolutem Äthanol gelöst, wieder verdampft und ungefähr 30 min auf 100°C erhitzt, um flüchtige Basen zu entfernen. Der Rückstand wird in $10\text{ ml } 0,1\text{ n}$ Schwefelsäure gelöst und die Menge der Alkaloide durch Rücktitration mit $0,02\text{ n}$ Natronlauge bestimmt. Auch von der Standardlösung wird der Gesamtalkaloidgehalt in ähnlicher Weise bestimmt. — Die titrierte Lösung wird nach dem Alkalisieren wieder in Chloroform aufgenommen, das Chloroform gewaschen und der Rückstand schließlich in einer gemessenen Chloroformmenge aufgelöst. Hiervon entnimmt man aliquote Teile und trägt sie auf die Papierstreifen auf, die mit der Pufferlösung getränkt waren und mindestens 5 Std an der Luft getrocknet hatten. Muß mehr als $0,03\text{ ml}$ aufgetragen werden, so geschieht dies, nachdem die vorangegangenen Portionen vollkommen verdampft sind. Man setzt immer eine Reihe von Chromatogrammen mit Wasser, gesättigt mit n -Butanol, mit verschiedenen Konzentrationen und auch mit Standardlösungen an. Die Lage der Alkaloidflecken wird bei 1 oder 2 Streifen mit Hilfe des DRAGENDORFFSchen Reagenses bestimmt, wobei auch gefunden werden kann, ob noch andere Alkaloide vorhanden sind. Die Streifen werden entsprechend auseinandergeschnitten, mit Äthanol über Nacht extrahiert, die Vollständigkeit der Extraktion wird mit DRAGENDORFFS Reagens geprüft. Von den Alkoholextrakten wird ein aliquoter Teil, der $0,06\text{--}0,12\text{ mg}$ Alkaloide enthalten soll, eingedampft, in Chloroform aufgenommen, filtriert, wieder eingedampft und der Rückstand mit $1\text{ ml } 6\%$ iger Essigsäure angefeuchtet und wieder verdampft. Die colorimetrische Bestimmung mit der

¹ J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 839—848 (1953). Wellcome Chem. Works, Dartford (England).

VITALI-Morinreaktion erfolgt nach ALLPORT und WILSON¹. Mit dieser Methode werden in *Datura sanguinea* 0,3—0,76% Alkaloide je nach Art der Herkunft gefunden, davon ist der größte Teil Hyoscin und etwa 10% sind Hyoscyamin und Atropin. Die umständliche Methode kann im Referat nicht eingehend beschrieben werden. Es wird empfohlen, das Original zu Rate zu ziehen. K. HINSBERG.

Zur Gehaltsbestimmung von *Tinct. Stramonii*, (Erg. B. 6) empfiehlt K. H. BLUM² die salzsaure Lösung der Tinktur nach dem Eindampfen zunächst mit Petrolbenzin zu entfetten. Man erhält dann beim Ausschütteln mit Äther eine vollständig klare Alkaloidlösung und vermeidet Überwerte, die durch fettsaure Ammoniumsalze hervorgerufen werden. H. SPERLICH.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Tropasäureestern (Solanacea-Alkaloiden) schlägt P. ROŻSA³ das Verfahren nach F. H. S. VAN OS⁴ sowie K. R. GOTTLIEB⁵ als das einzig verlässliche vor. Man hydrolysiert *Atropin* bei 50° C mit 88% iger Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Tropasäure colorimetrisch mit Hilfe des WASICZKY-Reagens (10—15% ige Lösung von p-Aminobenzaldehyd in 88% iger Schwefelsäure). Die Methode eignet sich zur Untersuchung von galenischen Präparaten, Arzneispezialitäten und ähnlichem, aus denen die Alkaloide zunächst extrahiert werden. Genaue Vorschriften darüber sind im Original enthalten.

Ein Entwicklungsverfahren zur Papierchromatographie der Opiumalkaloide wurde von Gy. CSOBÁN und I. HEGEDÜS⁶ ausgearbeitet. Sie lassen die Alkaloide in üblicher Weise anlaufen, fixieren die Flecken durch Besprühen mit dem MAYERschen Jodomercuratreagens (1,35 g HgCl₂ in 100 ml 5% iger KJ-Lösung)⁷ und waschen 2 min in fließendem Brunnenwasser das überschüssige Kaliumjodomercurat aus. Die feuchten Papierstreifen werden gleichmäßig durch eine Ammoniumsulfidlösung gezogen, wodurch die Alkaloidflecke je nach der Konzentration braun bis schwarz erscheinen. Das Auswaschen ist der heikelste Teil des Verfahrens, da zu langes Waschen die Flecke schwächt, im entgegengesetzten Fall wird das ganze Papier schwarz. J. PLANK.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Morphin und Codein auf Grund der Lage ihrer maximalen Absorptionswerte im UV-Licht in alkalischem bzw. in saurem Milieu arbeiten W. A. CLARK und A. J. McBAY⁸ aus. Da sowohl Morphin als auch Codein in saurem Milieu gleichartige Minima und Maxima zeigen, ist eine getrennte Bestimmung der beiden Alkaloide in diesem Gebiet nicht möglich. Dagegen zeigt Morphin in stark alkalischem Milieu (pH 12) bei annähernd der gleichen Wellenlänge (285 mμ) ein Absorptionsminimum, bei der Codein ein Absorptionsmaximum aufweist. Diese Methode der Bestimmung läßt sich nur dann anwenden, wenn die beiden Alkaloide in reiner Form vorliegen; denn auch andere Opiumalkaloide zeigen dieselben Maxima und Minima wie Morphin und Codein. Über die praktische Durchführung der Methode, sowie Wiedergabe von Berechnungsformeln muß auf das Original hingewiesen werden. E. BAERTICH.

¹ Quart. J. Pharmacy Pharmacol. 12, 399 (1939).

² Dtsch. Apotheker-Ztg. 93, 861 (1953). Lab. G. H. Krümpelmann, Gelsenkirchen.

³ Magyar. Kémiai Folyóirat 59, 283—287 (1953); [Ungarisch]. Hygien. Inst., Budapest.

⁴ Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 64, 35 (1945).

⁵ Dansk Tidsskr. Farmaci 24, 40 (1950).

⁶ Magyar Kémiai Folyóirat 60, 121—122 (1954) [Ungarisch] (mit engl. Zus.fass.). Univ. Debrecen (Ungarn).

⁷ BAUER, H.: Die organische Analyse. Leipzig 1950.

⁸ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., 43, 39—42 (1954). Sam. M. Bert, Res. Lab., Boston, Mass. (USA).